

## Organische Chemie.

Ueber kernsubstituirte Styrole, von G. Komppa (*Dissertation, Helsingfors*). Als Ausgangsmaterial hat Verf. hauptsächlich die aus den drei Nitrozimmtsäuren erhaltenen drei Nitrostyrole angewandt. Durch Reduction des *m*-Nitrostyrols mit Stannochlorid und Salzsäure entsteht *m*-Amidostyrol,  $C_6H_4(NH_2).C_2H_3$ , als ein sich leicht polymerisirendes Oel, das bei 12—13 mm Druck bei 112—115° siedet. Das salzsaure Salz und Platinchloriddoppelsalz krystallisiren gut. Die Acetylverbindung schmilzt bei 74—75°, die Benzoylverbindung bei 90—91°. Aus der Amidoverbindung entstehen *m*-Styrolharnstoffe,  $C_8H_7.NH.CO.NH_2$ , welches bei 142 bis 143° schmilzt, und *m*-Diazobenzolamidostyrol (Schmp. 90 bis 91°) nach gewöhnlichen Methoden. Durch Diazotirung des Amidostyrols erhielt Verf. *m*-Oxystyrol,  $C_6H_4(OH).C_2H_3$ , als ein nach Phenolen riechendes, bei 114—116° (16—17 mm Druck) siedendes Oel. Das Phenol selbst sowie seine Benzoylverbindung (Schmp. 62.5°—63.5°) wurden analysirt. Nach der Sandmeyer'schen Reaction wurde die *m*-Styrylcarbonsäure,  $C_6H_4(CO_2H).C_2H_3$ , dargestellt. Sie krystallisirt in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen. Durch Brom wird sie in *m*- $\alpha$ - $\beta$ -Dibromäthylbenzoesäure übergeführt (Schmp. 146°). *m*-Azostyrol,  $C_8H_7.N:N.C_3H_7$ , aus Nitrostyrol durch alkalische Reduction entstanden, bildet rothe, bei 38—39° schmelzende Nadeln, welche bei weiterer saurer Reduction in Divinylbenzidin,  $NH_2.C_8H_6.C_8H_6.NH_2$  (Schmp. 124°), übergehen. Das aus  $\gamma$ -Nitrostyrol gebildete  $\gamma$ -Amidostyrol ist sehr unbeständig und lässt sich nur in Aetherlösung verwahren. Das salzsaure Salz, das Platinchloriddoppelsalz, sowie Acetyl- (Schmp. 142°) und Benzoylverbindung (Schmp. 161°) der Base wurden dargestellt und analysirt.  $\gamma$ -Styrylharnstoff schmilzt bei 173—174°. Diazotirungsversuche gelangen nicht. Weder das entsprechende Phenol noch die Carbonsäure sind erhalten worden. Nach vergeblichen Versuchen, ein leichter zugängliches Ausgangsmaterial für die *o*-substituirten Styrole zu finden, hat Verf. das *o*-Nitrostyrol nach Einhorn's Vorschrift dargestellt. Das aus diesem durch Reduction entstehende ölförmige *o*-Amidostyrol ist wie die  $\gamma$ -Verbindung äusserst unbeständig und konnte nicht analysirt werden, wohl aber das Platinchloriddoppelsalz, sowie Acetylverbindung (Schmp. 129°). Nach Lipp's Methode (*diese Berichte* 17, 1070) hat Verf. weiter *o*-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol dargestellt. Dieses lässt sich leicht in *o*-Amido- $\omega$ -chlorstyrol,  $C_6H_4(NH_2).CH:CHCl$ , überführen. Die Base bildet grosse monokline Krystalle (von F. H. Wiik gemessen), welche bei 56° schmelzen. Zur weiteren Charakterisirung wurde Platin-

chloriddoppelsalz sowie Acetylverbindung (Schmp. 158—159°) derselben dargestellt. Die Base kann leicht in *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol,  $C_6H_4(OH).CH:CHCl$ , übergeführt werden. Es krystallisirt in dicken Nadeln, die bei 54—55° schmelzen und giebt die Farbenreactionen der Phenole. Wird die Verbindung mit Kalilauge erwärmt, so

entsteht Cumaron,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown O \end{array} CH$ , dessen Constitution durch diese

Synthese sicher bewiesen wird.

Hjelt.

**Ueber die Salze des Koffeins**, von Ernst Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 1—10). Das nach den Angaben von Biedermann hergestellte Koffeinnitrat,  $C_8H_{10}N_4O_2, HNO_3$ , enthält nach den Analysen des Verf. kein Krystallwasser. Beim Zusammenbringen von Koffein und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wurde das von Biedermann beschriebene, saure Sulfat erhalten. Auch mit organischen Säuren bildet das Koffein Salze, von welchen das Acetat, Propionat und Citrat von R. Gaze analysirt wurden. Freund.

**Beitrag zur Kenntniss des Cerberins**, von P. C. Plugge (*Arch. d. Pharm.* 231, 10—34). Aus den Samen der zu den Apocynaceae gehörigen *Cerbera Odollam* Gaertn. wurde vor längerer Zeit von de Vry ein giftiger Bestandtheil — das Cerberin — isolirt. Der Verf. hat diese Substanz in grösserem Maassstabe folgendermassen hergestellt; die zerkleinerten Samen wurden durch Pressen vom grössten Theil des Fettes befreit und hierauf mit 80procentigem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes wurde vom ausgeschiedenen Fett abfiltrirt und das Filtrat mit Petroleumäther geschüttelt. Die wässrige Lösung sonderte dann unreines Cerberin ab, welches durch Krystallisation gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug das eine Mal 0.16, das andere Mal 0.08 pCt. Das Cerberin krystallisirt aus Alkohol in farb- und geruchlosen, verschiedenartig geformten Krystallen, vom Schmp. 191—192°. In Alkohol, Chloroform, Amylalkohol und Eisessig ist es leicht, in Aether und Benzol schwer, in Petroläther und Wasser fast unlöslich. Für eine etwa dreiprocentige Lösung in Alkohol (90 Vol. Proc.) ist  $\alpha_D = -74.8^\circ$ . Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hat Cerberin die Formel  $C_{27}H_{40}O_8$ . Charakterisirt ist dasselbe durch folgende Reactionen: I. Gelbfärbung bei Erwärmung mit verdünnten Säuren,  $H_2SO_4, HCl, HNO_3$ . II. Polychrome Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure. III. Beschleunigung, Verstärkung und zuweilen charakteristische Aenderung der sub II. erwähnten Reaction, wenn der conc. Schwefelsäure kleine Quantitäten der folgenden Stoffe beigefügt werden: a. Phenole (Thymol,  $\alpha$ -Naphtol, Kresole oder Gallensäuren). b. Aldehyde (Furfurol, Rohrzucker, Vanillin, Heliotropin). Beim Erhitzen des Cerberins, in alkoholischer Lösung, mit

Schwefelsäure liefert es circa 60 pCt. eines Spaltungsproductes, des Cerberitins. Nebenbei entstehen geringe Mengen von Glucose; ob ausserdem noch andere Substanzen gebildet werden, liess sich vorläufig nicht entscheiden. Das Cerberitin bildet ein giftiges, citronengelbes, in Wasser kaum, in Alkohol, Benzol, Aether leicht lösliches Pulver, dessen alkoholische Lösung sich optisch inactiv zeigte. Die Analysen weisen auf die Formel  $C_{19}H_{26}O_4$ . Zum Schluss vergleicht Verf. das Cerberin mit dem Tanghinin aus *Thanghinia venenifera* Poir. und kommt zu dem Schluss, dass beide nur isomer, aber nicht identisch sind. Ebenso wenig ist Cerberin identisch mit Thevetin aus *Thevetia nerifolia*. Juss.

Freund.

Untersuchungen über die Secrete, mitgetheilt von A. Tschirch.

2. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 43—95). Die Sumatrabenzoë ist in Aether löslich und giebt, damit gereinigt, einen Aschengehalt von 0.01 pCt. Neben Benzoësäure und Styrol enthält sie nach den vorliegenden Untersuchungen Spuren von Benzaldehyd und Benzol, circa 1 pCt. Vanillin, 1 pCt. Zimmtsäurephenylpropylester,  $C_{18}H_{18}O_2$ , und 2—3 pCt. Styracin. Der Hauptbestandtheil der Benzoë wird gebildet durch ein amorphes Gemisch der Zimmtsäureester zweier Alkohole, die der Verf. mit den Namen Benzoesinol und Resinotannol belegt hat. Von dem Ester der ersten Substanz ist in der Benzoë nur wenig enthalten, während die Hauptmenge aus dem Ester des Resinotannols besteht. Zur Gewinnung der beiden Alkohole wurde Benzoëharz wochenlang mit Wasserdampf behandelt, wobei Verseifung der Zimmtsäureester eintrat. Die resultirende, harzige Masse wurde in verdünnter Kalilauge gelöst; auf Zusatz von concentrirter Lauge scheidet sich die Kaliumverbindung des Benzoesinols zuerst amorph aus, verwandelt sich aber beim Kochen in weisse Krystalle. Das Kaliumsalz des Resinotannols verbleibt in der Mutterlauge; letztere wurde durch Salzsäure zersetzt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge zugefügt. Hierbei scheidet sich nur die Kaliverbindung des Resinotannols als brauner, körniger Niederschlag aus. Das freie Benzoesinol bildet Krystalle vom Schmp.  $274^{\circ}$ , welche sich in conc. Schwefelsäure mit intensiv carminrother Farbe lösen. Nach Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hat es die Formel  $C_{16}H_{26}O_2$ . Aus der Kaliverbindung liessen sich mittels Halogenalkylen folgende Aether herstellen: Benzoesinolmethyläther,  $C_{16}H_{25}O_2 \cdot CH_3$ , Krystalle vom Schmp.  $174^{\circ}$ , Benzoesinoläthyläther,  $C_{16}H_{25}O_2 \cdot C_2H_5$ , Nadeln vom Schmp.  $157—158^{\circ}$  und Benzoesinolisobutylester,  $C_{19}H_{25}O_2 \cdot C_4H_9$ , Schmp.  $210^{\circ}$ . Das Resinotannol wurde durch Zersetzung seines gereinigten Kalisalzes,  $C_{18}H_{19}O_4K + H_2O$ , als geruch- und geschmackloses, hellbraunes Pulver erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O_4$ . Der Aethylester,  $C_{18}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$ ,

ist amorph. Durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure wird das Resinotannol, welches nach seinen Reactionen eine gerbstoffartige Natur besitzt, in Pikrinsäure übergeführt, während beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten wird, welche sich wie ein Phlobaphen verhält. Als Producte der Kalischmelze liessen sich Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure isoliren. — Bei der Untersuchung der unverletzten Rinde von *Styrax Benzoin Dryander* ergab es sich, dass darin keiner von den in der Benzoë vorhandenen Körpern enthalten ist. Verf. äussert die Ansicht, dass die Benzoë aus dem Gerbstoff der Rinde, sobald der Baum verletzt wird, sich bildet.

3. Studien über die Siambenzoë, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 461—480). Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden folgendermassen zusammengefasst: Die Siambenzoë enthält 0.3 pCt. einer neutralen, öligen, sehr fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die sich als ein Benzoësäureester erwies, dessen Alkohol nicht genau ermittelt werden konnte. Ferner enthält sie 0.15 pCt. Vanillin, freie Benzoësäure und 1.6—3.3 pCt. salzige Verunreinigungen. Zur Hauptsache besteht die Siambenzoë aus einem Gemisch von Benzoësäurebenzoresinolester und Benzoësäuresiamesinotannolester. Das Benzoresinol,  $C_{16}H_{26}O_2$ , ist demjenigen aus der Sumatrabenzoë analog; es krystallisirt besonders aus Aceton in weissen, langen, büschelförmig gruppirten Prismen. Dem zweiten Alkohol, dem Siamesinotannol kommt die Formel  $C_{12}H_{14}O_3$  zu; sämmtliche Reactionen stimmen mit dem Resinotannol der Sumatrabenzoë überein; dagegen führte die Verbrennung zu einer abweichenden Formel, weshalb dieses Resinotannol von demjenigen der Sumatrabenzoë als Siamesinotannol unterschieden wird. Die daraus dargestellte amorphe Kaliumverbindung entspricht der Formel  $C_{12}H_{13}O_3K + H_2O$ . Die Monoacetylverbindung,  $C_{12}H_{13}O_3 \cdot C_2H_5O$ , ist hellgelb gefärbt und ist in Weingeist nur spurenweise löslich, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Toluol. Concentrirte Salpetersäure führt das Siamesinotannol in Pikrinsäure über; durch verdünnte Salpetersäure wird ein rothes, phlobaphenähnliches Oxydationsproduct erhalten. Das die Hauptmasse der Siambenzoë ausmachende Estergemisch besteht aus 38.2 pCt. Benzoësäure, 56.7 pCt. Siamesinotannol und 5.1 pCt. Benzoresinol.

4. Ueber die Handelssorten der Benzoë und ihre Verwerthung, von F. Lüdy (*Arch. d. Pharm.* 231, 500—513). I. Sumatrabenzoë. Das reine Sumatrabenzoëharz (Benzoresin) besteht, wie schon früher gezeigt, aus Monozimmtsäureestern des Benzoresinols und Resinotannols, und zwar sind von dem ersten Ester 7.4 pCt., von dem letzten 92.6 pCt. vorhanden. Verf. empfiehlt die Sumatrabenzoësäure als Material zur Herstellung von Zimmtsäure. II. Siambenzoë. Das aus Siambenzoë gewonnene Siamesinotannol liefert in Eisessiglösung mit etwas ver-

dünnter Salpetersäure erwärmt, ein braunschwarzes Pulver, welches sich vollständig wie ein Phlobaphen verhält. Zur Herstellung von Benzoëssäure aus Siambenzoë wird sich die Anwendung von Natronlauge an Stelle von Kalk empfehlen. III. Penangbenzoë. Eine von Gehe & Co. bezogene Sorte lieferte bei der Verseifung fast ausschliesslich Benzoëssäure, während eine zweite Sorte nur Zimmtsäure, eine dritte viel Zimmtsäure und wenig Benzoëssäure enthielt. IV. Palembangbenzoë lieferte nur Benzoëssäure. Da diese Sorte viel billiger ist als die anderen, und die daraus gewonnene Benzoëssäure allen Anforderungen der Pharmacopoë entspricht, wird die fabrikmässige Verarbeitung dieser Droge angelegentlich empfohlen.

**Notiz über die Bestandtheile der Sumatra-Benzoë**, von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 95—98). Im Anschluss an die vorstehend referirte Abhandlung berichtet der Verf. über die Resultate einer, den gleichen Gegenstand betreffenden Untersuchung, welche von C. Denner ausgeführt worden ist.

Freund.

**Ueber Papaveraceen-Alkaloïde** [V. Mittheilung], von E. Schmidt (*Arch. d. Pharm.* 231, 136—183, vergl. *diese Berichte* 23, Ref. 697).

**A. Ueber die Alkaloïde der Wurzel von Sanguinaria canadensis**, von G. König und W. Tietz. Während früheren Untersuchungen zufolge in der Sanguinariawurzel nur ein Alkaloïd, das Sanguinarin, enthalten sein soll, haben die Verf. das Vorkommen von wenigstens fünf Basen constatirt: I. Chelerythrin, welches die Hauptmenge der Sanguinariabasen bildet; charakterisirt durch die eigelbe Farbe seiner Salze. II. Sanguinarin, charakterisirt durch die blutrothe Färbung seiner Salze. III.  $\gamma$ -Homochelidonin, farblose Salze liefernd. IV.  $\beta$ -Homochelidonin, farblose Salze liefernd. V.  $\zeta$ -Protopin, farblose Salze liefernd. Chelidonin konnte in der Droge nicht nachgewiesen werden. I. Chelerythrin bildet, aus Essigäther krystallisirt, rhomboëdrische Krystalle, Schmp. 203<sup>0</sup>, ziemlich löslich in Chloroform, schwerer in Aether, Aceton, Alkohol und Essigäther. Es hat die Formel  $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_6O$ . Der Alkohol ist sehr fest gebunden, so dass er selbst bei 150<sup>0</sup> nicht entweicht. Durch Untersuchung des Jodhydrats wurde das Vorhandensein von 2 Methoxylen festgestellt. Das in überschüssiger Säure schwer lösliche, intensiv gelbe Chlorhydrat hat aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 5H_2O$ , während aus alkoholischer Lösung das Salz mit vier Molekülen Wasser anschiesst. Beim Versuche, das Jodmethylat zu bereiten, wurde nicht dieses, sondern das Jodhydrat,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HJ$ , erhalten. Ferner wurde noch das Platinsalz,  $(C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , und das in braunen Nadeln krystallisirende Goldsalz,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$ , analysirt. II. Sanguinarin krystallisirt aus Essigäther in weissen Nadeln vom

Schmp. 213<sup>o</sup>. Es löst sich in ebendenselben Solventien wie das Chelerythrin, aber etwas leichter wie dieses. Je nach den Versuchsbedingungen hat das Sanguinarin die Zusammensetzung  $2(C_{20}H_{15}NO_4) + H_2O$  oder  $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$ ; es enthält eine Methoxylgruppe. Das Chlorhydrat bildet rothe Nadeln, welche, aus Alkohol krystallisirt, die Formel  $C_{20}H_{15}NO_4, HCl + 2H_2O$  haben. Analysirt wurden ferner das lufttrockene Nitrat  $C_{20}H_{15}NO_4 \cdot HNO_3 + H_2O$ , das lufttrockene Platinsalz,  $(C_{20}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$  und das bei 100<sup>o</sup> getrocknete Goldsalz,  $C_{20}H_{15}NO_4, HCl + AuCl_3$ .

III.  $\gamma$ -Homochelidonin. Dasselbe hat dieselbe Zusammensetzung wie das, in grösserer Menge in *Chelidonium majus* enthaltene,  $\beta$ -Homochelidonin,  $C_{21}H_{21}NO_5$ , dem es auch sonst fast vollkommen gleicht. Während aber das aus alkoholhaltigem Essigäther krystallisirte Alkaloid der *Chelidonium*wurzel bei 100<sup>o</sup> nichts an Gewicht verliert und bei 159<sup>o</sup> schmilzt, verliert das  $\gamma$ -Homochelidonin ca. 11 pCt., und schmilzt dann erst bei 169<sup>o</sup>. Es enthält demnach ein halbes Molekül Krystall-essigester,  $2(C_{21}H_{21}NO_5) + C_4H_8O_2$ . Analysirt wurde das Platinsalz,  $(C_{21}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , das Goldsalz,  $C_{21}H_{21}NO_5 \cdot HCl + AuCl_3$ , das in Prismen krystallisirende Jodmethylat,  $C_{21}H_{21}NO_5 \cdot CH_3J$ , sowie einige von letzterem sich herleitende Salze.

IV. Das in der *Sanguinariawurzel* aufgefundene  $\beta$ -Homochelidonin,  $C_{21}H_{21}NO_5$ , zeigte sich mit dem aus *Chelidonium majus* isolirten Alkaloid völlig identisch.

V.  $\zeta$ -Protopin,  $C_{20}H_{17}NO_5$ , Schmp. 207<sup>o</sup> ist jedenfalls identisch mit dem von Hesse im Opium aufgefundenen Protopin, sowie mit Macleyin Eykman's. Dasselbe Protopin ist ferner von Selle aus der *Chelidonium*wurzel, von Danckwort aus der Wurzel von *Eschscholtzia californica* isolirt worden. Es krystallisirt in zwei Formen, entweder in weissen Warzen oder in monoklinen Individuen, ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Essigäther und Aceton, leichter in Chloroform. Es enthält keine Methoxylgruppe. Das Platinsalz,  $(C_{20}H_{17}NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , enthält vier Moleküle Wasser, von denen es bei 100<sup>o</sup> nur zwei verliert, die Goldverbindung hat die Formel  $C_{20}H_{17}NO_5 \cdot HCl + AuCl_3$ .

**B. Ueber das Protopin aus der Wurzel von *Chelidonium majus*,** von G. König. Zur Verarbeitung gelangte ein Rohalkaloid aus der Merck'schen Fabrik, welches, durch das Sulfat gereinigt, Protopin mit all' seinen charakteristischen Salzen lieferte.

**C. Ueber das Chelerythrin der Wurzel von *Chelidonium majus*,** von G. König. Dem Verf. ist es gelungen, aus einem der Merck'schen Fabrik entstammenden Nebenproduct, welches sich bei der Verarbeitung von *Chelidonium*wurzel angesammelt hatte, Chelerythrin zu isoliren. Dasselbe erwies sich in jeder Beziehung mit dem aus *Sanguinaria canadensis* hergestellten Alkaloid identisch. Freund.

**Ueber Papaveraceenalkaloide** [VI. Mittheilung], von E. Schmidt. Zur Kenntniss des Codeins, von W. Göhlich (*Arch. d. Pharm.* 231, 235—290). Die Resultate der Arbeit werden am Schluss in folgenden Sätzen zusammengefasst: 1. Das Hydrojodid des gewöhnlichen Codeins enthält, aus Wasser umkrystallisirt, ebenso wie das Hydrobromid und Hydrochlorid zwei Moleküle Krystallwasser; aus alkoholischer Lösung, die mit Aether geschichtet wurde, erhält man Hydrojodid mit nur einem Molekül Wasser. 2. Sulfat und Chromat des Codeins enthalten fünf Moleküle Krystallwasser; das Golddoppelsalz ist wasserfrei; das Platindoppelsalz enthält vier resp. sechs Moleküle Wasser, während das Salicylat ohne Wasser krystallisirt. 3. Das Chlorocodid von Wright und Matthiesen ist der Form, der Zusammensetzung, den Reactionen und den Abkömmlingen nach, die bei Behandlung desselben mit Wasser und Salzsäure unter Druck entstehen, identisch mit dem Chlorocodid von v. Gerichten. 4. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Chlorocodid unter Druck entsteht Apocodein. 5. Concentrirte Schwefelsäure bildet in der Kälte aus Codein Sulphocodid. 6. Durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen von Codein mit einem Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser entsteht »amorphes« Codein, welches indessen auch krystallinisch zu erhalten ist. 7. Dieses krystallisirte, »amorphe« Codein ist identisch mit Merck's Pseudocodein. 8. Die Verschiedenheiten des Codeins, des Pseudocodeins und des amorphen Codeins treten besonders hervor in dem Schmelzpunkte, dem Wassergehalt des Hydrochlorids und Hydrobromids, des Gold- und Platinsalzes und dem Wassergehalt des Sulfats. Gegen Alkalödreagentien verhalten sich alle drei Basen gleich. Ein acetylirtes Pseudocodein zu erhalten, war nicht möglich.

Freund.

**Ueber das Carpain, das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya L.**, von J. J. van Ryn (*Arch. d. Pharm.* 231, 184—211). Greshoff hat aus den Blättern der Carica Papaya ein Alkaloid — daq Carpain — isolirt, welches Verf. in grösserem Maassstabe hergestellt und näher untersucht hat. Die Base bildet farblose, monokline Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und den anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmp. (uncorr.) 119.5°. Für eine etwa 9-procentige, alkoholische Lösung ist  $\alpha_D = + 21^{055.5'}$ . Während Merck für das Carpain die Zusammensetzung  $C_{14}H_{27}NO_2$  ermittelt hat, führen die hier angestellten Analysen zur Formel  $C_{14}H_{25}NO_2$ . Das Platinsalz,  $(C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$  ist krystallinisch, das Goldsalz wird aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 205° und der Zusammensetzung  $(C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HCl, AuCl_3)_2 + 5H_2O$  erhalten. Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HCl$ , Bromhydrat,  $C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HBr$  und Jodhydrat,  $C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HJ$  krystallisiren aus Wasser. Das

saure Sulfat,  $C_{14}H_{25}NO_2 \cdot H_2SO_4 + 3 H_2O$ , wurde aus alkoholischer Lösung durch Aetherzusatz in Krystallen erhalten. Das Nitrat,  $C_{14}H_{25}NO_2 \cdot HNO_3 + H_2O$ , bildet Blättchen. Das Carpaïn ist eine secundäre Base; bei der Einwirkung von Jodäthyl wurde das Jodhydrat des Aethylcarpaïns,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot HJ$  gewonnen. Das hieraus bereitete Platinsalz,  $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3 H_2O$  ist amorph, die Goldverbindung,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot HAuCl_4$  bildet Nadeln vom Schmp. 175 — 176°. Das freie Aethylcarpaïn wird aus verdünntem Alkohol in Krystallnadeln vom Schmp. 91° erhalten. Es vereinigt sich nochmals mit Jodäthyl zum Aethylcarpaïnäthyljodid. Aus letzterem wurde das Platinsalz,  $(C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$  sowie das Goldsalz,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot C_2H_5ClAuCl_3$ , Schmp. 170 bis 171° in Krystallen erhalten. Das Carpaïn bildet ferner eine krystallisierende Nitroverbindung,  $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$ , welche bei 144—145° schmilzt.

Freund,

**Ueber das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa**, von J. Trapp (*Arch. d. Pharm.* 231, 212 — 213). Verf. weist auf eine vor längerer Zeit von ihm veröffentlichte Untersuchung hin, wonach das ätherische Oel der Samen von Cicuta virosa aus Cuminol und Cymol besteht.

Freund.

**Ueber das Santonin. III.**, von J. Klein (*Arch. d. Pharm.* 231, 213—234, vergl. diese Berichte 26, Ref. 243). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin entsteht die Verbindung  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$ , welche gelbe, bei 171—172° schmelzende Krystalle bildet. Die Art der Entstehung dieses Körpers, sowie seine Constitution wird eingehend erörtert. Für das Santoninhydrazon,  $C_{15}H_{18}(N_2HC_6H_5)O_2$ , wurde der Schmp. 210—211° (Grassi-Cristaldi 220—221°) beobachtet. Nach den vom Verf. bei der Oximierung gewonnenen Resultaten giebt es ein Santoninoxim und zwei charakterisirte Santoninoximsäuren. Das Oxim, welches nach wiederholter Reinigung bei 207—209° schmilzt, hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}(NOH)O_2 + H_2O$ . Es bildet ein Acetylderivat,  $C_{15}H_{18}O_2(NOC_2H_5O)$ , vom Schmp. 169 — 170°, sowie einen Benzyläther,  $C_{15}H_{18}O_2(NOC_7H_7)$ , welcher bei 151 — 152° schmilzt. Zum Schluss erörtert der Verf. die Constitution des Santonins und seiner Derivate.

Freund.

**Beitrag zur Kenntniss der Fichtennadelöle**, von J. Bertram und H. Walbaum (*Arch. d. Pharm.* 231, 290—305). 1. Edeltannenöl von Abies pectinata D. C., spec. Gew. bei 15° 0.875, optische Drehung = — 20°40' bei 100 mm Rohrlänge, besteht aus Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat (4.5 pCt.) und Sesquiterpen. 2. Tannenzapfenöl von Abies pectinata D. C., spec. Gew. = 0.854, optische Drehung — 72° bei 100 mm Rohrlänge, enthält nur sehr wenig Bornylacetat (circa 0.5 pCt.); es besteht aus Links-Pinen und Links-Limonen, von denen das letztere überwiegt. 3. Canadisches



Tannenöl (Spruce oil) von *Abies canadensis* L., spec. Gew. = 0.907, optische Drehung —  $20^{\circ}54'$  bei 100 mm Rohrlänge, enthält soviel Links-Bornylacetat (30 pCt.), dass dasselbe durch Destillation im Vacuum direct isolirt werden kann. Ausserdem finden sich darin Links-Pinen und Sesquiterpen. 4. Fichtennadelöl von *Picea vulgaris* Lk., spec. Gew. = 0.888, optische Drehung —  $21^{\circ}40'$  bei 100 mm Rohrlänge, besteht aus Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat (8.3 pCt.), Sesquiterpen. 5. Latschenkieferöl von *Pinus Pumilio* Haenke, spec. Gew. = 0.865, optische Drehung —  $9^{\circ}$  bei 100 mm Rohrlänge, enthält 5 pCt. Links-Bornylacetat, ausserdem Links-Pinen, Links-Phellandren, Silvestren und Sesquiterpen. Schwedisches Kiefernadelöl von *Pinus silvestris* L. ist rechtsdrehend +  $10^{\circ}40'$  bei 100 mm Rohrlänge, spec. Gew. = 0.872; isolirt wurde daraus Pinen, Sylvestren sowie 3.5 pCt. Bornylacetat. Deutsches Kiefernadelöl von *Pinus silvestris* L., spec. Gew. = 0.886, optische Drehung +  $10^{\circ}$  bei 100 mm Rohrlänge. Dasselbe enthält Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren (Dipenten?), Sesquiterpen und einen Essigsäureester, wahrscheinlich Bornylacetat. Die Verf. haben ferner das Acetat des Links- und Rechtsborneols synthetisch hergestellt. Die Verbindungen krystallisiren prachtvoll und schmelzen bei  $29^{\circ}$ .

Freund

Ueber das ätherische Oel der Wurzel von *Aspidium filix mas*, von Alex. Ehrenberg (*Arch. d. Pharm.* 231, 345—356). Versuche, welche Kobert mit einigen, vom Verf. bereiteten Präparaten angestellt hat, haben ergeben, dass nicht der Filixsäure, sondern dem ätherischen Oel, welches in der Wurzel von *Aspidium filix mas* vorhanden ist, die wurmabtreibende Wirkung der Droge zuzuschreiben ist. Von diesem Oel ist am meisten in der im Herbst gesammelten Wurzel enthalten; durch Destillation mit Wasserdampf wurden 0.04 pCt. gewonnen. Es hat das spec. Gew. 0.85—0.86 und destillirt zwischen  $140$ — $250^{\circ}$ ; die bei  $250$ — $350^{\circ}$  übergehenden Theile sind Zersetzungsproducte. Das Oel enthält sowohl freie Fettsäuren, besonders Buttersäure, ferner eine Reihe von Estern, gebildet aus Hexyl- und Octylalkohol und Fettsäuren, von der Buttersäure aufwärts bis zur Pelargonensäure, endlich noch aromatische Verbindungen, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Freund.

Coniin und Nicotin, von G. Heut (*Arch. d. Pharm.* 231, 376—378). Während eine Lösung von Nicotin in verdünntem Alkohol durch Phenolphthaleïn nicht gefärbt wird, bringt Coniin sofort Rothfärbung hervor. Auf Grund dieses abweichenden Verhaltens lässt sich in einem Gemisch beider Alkaloïde die Menge eines jeden durch Titration feststellen.

Freund.

Ueber Nicotin, von A. Pinner (*Arch. d. Pharm.* 231, 378—448). Die Ergebnisse dieser Untersuchung hat der Verf. bereits

in *diesen Berichten* 24, 61, 1373; 25, 1428, 2807; 26, 292, 765 veröffentlicht. Nachzutragen ist nur die Art der Gewinnung des Alkaloids; zur Imprägnirung der Kautabake wird durch Extraction sehr nicotinreicher Rohtabake mit kaltem Wasser und Abdampfen der Lösung fabrikmässig ein sogenanntes Tabakextract hergestellt, welches 7—8 pCt. Nicotin enthält. Durch Ausäthern des stark alkalisch gemachten Extracts lässt sich das Alkaloid dem Extract entziehen.

Freund.

**Ueber die Darstellung von reinem Digitonin**, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 231, 460). Digitonin krystallisirt aus 85procentigem Alkohol in zwei Formen, welche beide die gleiche Zusammensetzung  $C_{27}H_{46}O_{14} + 5 H_2O$  haben. Bei einer Temperatur von 40—45° scheiden sich derbe, leicht absaugbare Krystalle ab, während bei weiterer Abkühlung schlecht filtrirbare Würzchen sich absondern. Verf. empfiehlt daher, die Lösung des Rohdigitogenins in (10 Theilen) 85procentigem Alkohol circa 6 Stunden bei 40—45° zu erhalten, wobei sich nur die erstere Krystallform ausscheidet.

Freund.

**Ueber einige Derivate des Digitogenins**, von H. Kiliani (*Arch. d. Pharm.* 231, 448—460). Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 23, 1555; 24, 339, 3951; 25, Ref. 680) hat der Verf. die bei der Darstellung der Digitsäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , aus Digitogensäure,  $C_{14}H_{22}O_4$ , entfallenden Mutterlaugen weiter oxydirt. Es entsteht dabei eine offenbar zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_{14}O_4$ ; dieselbe scheidet sich, beim Zersetzen ihrer Salzlösungen, in Form von harten Körnern ab, kann aber auch in mikroskopischen Nadelchen erhalten werden, welche bei 170° erweichen. Sie bildet ein krystallisirtes, übersaures Kaliumsalz,  $C_9H_{13}O_4K + C_9H_{14}O_4 + 7 H_2O$ . — Durch Hydroxylamin, kochende 10procentige Kalilauge sowie durch Natriumamalgam wird Digitsäure nicht verändert, in concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit charakteristischer, blaurother Farbe. Permanganat wirkt in neutraler oder durch Soda alkalisch gemachter Lösung in der Kälte nicht ein. Größere Reactionsfähigkeit zeigt die Digitogensäure. Mit Natriumamalgam behandelt liefert sie eine, Desoxydigitogensäure benannte Verbindung von der Formel  $2 C_{14}H_{22}O_3 + H_2O$ . Dieselbe bildet perlmutterglänzende Blättchen, welche sich bei 230° gelb färben und allmählich bei 240° erweichen. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Digitogensäure wird Kohlensäure abgespalten, und es entstehen zwei neue Säuren, die Digitosäure,  $2 C_{13}H_{20}O_3 + H_2O$ , und die Hydrodigitosäure,  $C_{13}H_{22}O_3$ , erstere in vorherrschender Menge. Die Digitosäure bildet Krystalle, welche bei 210° schmelzen, während die hydrirte Verbindung erst bei 210° erweicht. Beide Säure liefern krystallisirte Magnesiumsalze. Verf. äussert die Ansicht, dass in der Digitogensäure eine  $\alpha$ -Ketonsäure vorliegt, worauf auch das Verhalten

gegen Hydroxylamin hindeutet. — Wird die Digitosäure mit Permanganat oxydirt, so erhält man reichliche Mengen von Digitsäure.

Freund.

**Untersuchungen über die Constitution des zerfliesslichen Alkaloïdes von *Lupinus albus***, von A. Soldaini (*Arch. d. Pharm.* 231, 481—500). Das in diesen Berichten 26, Ref. 325 beschriebene flüssige Alkaloïd,  $C_{15}H_{24}N_2O$ , liefert bei vorsichtigem Erhitzen mit Kali ein Destillat, aus welchem sich ein bei 192—193° schmelzendes, krystallisirendes Goldsalz,  $C_{15}H_{22}N_2 \cdot HAuCl_4$ , isoliren liess. Beim Erhitzen mit Kali auf höhere Temperatur entstehen, durch weitergehende Zersetzung, Ammoniak, brennbare Kohlenwasserstoffe und eine Base, in der vielleicht Dimethylpyridin vorliegt. Durch Eindampfen mit starker Salzsäure wird dem Alkaloïd, ohne dass sich Chlormethyl abspaltet, Wasser entzogen. Aus dem Reactionsproduct wurde das bei 210—212° schmelzende Platinsalz,  $C_{15}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ , hergestellt. Auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140 bis 150° wird kein Methylchlorid gebildet, sondern dem Alkaloïd nur Wasser entzogen. Das flüssige Alkaloïd aus *Lupinus angustifolius* wird nach Siebert's Untersuchungen durch Salzsäure nicht verändert, ist also mit der vorliegenden Base nicht identisch. Ueber die bei der Bromirung erhaltenen Resultate äussert sich der Verf. folgendermassen: Das Alkaloïd bindet vier Atome Brom und liefert damit ein unbeständiges Product, welches sich freiwillig in ein anderes, weniger unbeständiges, mit drei Bromatomen verwandelt, um endlich in zwei Gruppen gespalten zu werden, deren eine acht Kohlenstoffatome enthält, wogegen die andere wahrscheinlich sieben Kohlenstoffatome besitzt; diese beiden (pyridin- oder hydropyridinartigen) Gruppen sind die Kerne, welche wahrscheinlich im Molekül des Alkaloïds vorhanden sind. Das Alkaloïd ist optisch activ; es besitzt keine reducirenden Eigenschaften und verbindet sich weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin. Bei der Behandlung mit Alkohol und Natrium nimmt es Wasserstoff auf.

Freund.

**Ueber Citronensäure und ihre Alkalisalze**, von Th. Salzer (*Arch. d. Pharm.* 231, 514—521). Im Anschluss an frühere Versuche (*diese Berichte* 24, Ref. 969) wurde festgestellt, dass die gewöhnliche Citronensäure je zwei verschiedene Mono- und Di-Natriumcitrate liefern kann.

Freund.

**Ueber Oleo de Tamacoaré, ein brasilianisches Oel vegetabilischen Ursprungs**, von Franz Pfaff (*Arch. d. Pharm.* 231, 522—541). Das Tamacoaréöl wird von den Eingeborenen als Mittel gegen Hautkrankheiten geschätzt. Der Baum, aus welchem es durch Verletzung der Rinde gewonnen wird, ist eine Caraipa, gehört also zu den *Terastroemiaceae*. Das Oel ist nach vorliegender Untersuchung eine einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{34}O_5$ .

In alkoholischer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid einen krystallisirbaren Niederschlag, der die ungewöhnliche Zusammensetzung  $C_{23}H_{33}O_5HgCl$  besitzt. Durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff lässt sich daraus wieder das Oel abscheiden. Bei der Verseifung mit Kalilauge wurde N. Caprylsäure und N. Buttersäure in beträchtlicher Menge erhalten. Die anderen Producte der Zersetzung bedürfen noch weiterer Untersuchung.

Freund.

Ueber die substituirtten Isoimide der Camphersäure, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorpp (*Rec. trav. chim.* 12, 12 bis 22). Die Verf. haben zunächst das bisher noch unbekannte Camphersäuremethylimid sowie das Benzylimid hergestellt. Das erstere wird entweder aus dem Silbersalz des Camphersäureimids mittels Jodmethyl oder durch Erhitzen der Campher-methylaminsäure gewonnen und schmilzt bei  $40-42^{\circ}$ . Das Benzylimid bildet Krystalle vom Schmp.  $58-62^{\circ}$ . Lässt man Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf Campher-methylaminsäure wirken, so erhält man das bei  $134$  bis  $135^{\circ}$  schmelzende Isoimid, welches, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in das gewöhnliche Imid übergeht. Das Aethylisoimid schmilzt bei  $80-82^{\circ}$ , das Benzylisoimid bei  $63-66^{\circ}$ . Den Isoimiden

schreiben die Verf. die Constitution  $C_8H_{14}$   $\begin{cases} C:N.R \\ >O \\ CO \end{cases}$  zu.

Freund.

Ueber den *o*-Aethylester der Camphersäure, von S. Hoogewerff und W. A. van Dorpp (*Rec. trav. chim.* 12, 23—25). Der *o*-Aethylester der Camphersäure, welcher bisher nur in flüssigem Zustande bekannt war, wurde in Krystallen vom Schmp.  $46-47\frac{1}{2}^{\circ}$  erhalten.

Freund.

Geistige Vergärung der Erdbirnen vermittels reiner Hefe, von Lucien Lévy (*Compt. rend.* 116, 1381—1382). Verf. hat unter Anwendung reiner Hefe ein Product gewonnen, welches beim Fractioniren sehr wenig Vorlauf und einen grossen Betrag gutschmeckenden Alkohols ergab; er war qualitativ und quantitativ besser als der käufliche und unter Benutzung gewöhnlicher Hefe hergestellte Erdbirnensprit.

Gabriel.

Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen, von A. Trillat (*Compt. rend.* 116, 1382—1385). Aehnlich wie Formaldehyd und Anilin sich unter Wasseraustritt zu Anhydroformaldehydanilin,  $C_6H_5N:CH_2$  (vgl. diese Berichte 26, Ref. 415), verbindet, vereinigt er sich mit complicirten Amidokörpern, z. B. mit gewissen Farbstoffen bezw. deren Derivaten: so wird z. B. aus *p*-Leukanilin ein weisses, an der Luft sich bläuendes Pulver vom Schmp.  $198^{\circ}$  erhalten, welches aber nicht die Formel  $CH(C_6H_4N:CH_2)_3$  besitzt, sondern ein Gemisch mehr oder weniger methylenirter Producte zu sein scheint und der Bruttoformel nach 2 Methylene enthält. Ferner gewann der

Verf. unter Benutzung des Formaldehyds bei Anwesenheit von Mineralsäuren 1) aus Rosanilin ein reines, aber licht-unbeständiges Violett; 2) aus Rosanilinsulfosäure ein etwas beständigeres Violett; 3) aus Safranin einen beständigen Farbstoff, dessen Formel  $\text{CH}_2 : \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N} : \text{CH}_2$  sein dürfte; 4) aus Phosphin (Dimamidophenylacridin) eine orangegelbe Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3(\text{CH}_2)_3$ ; 5) aus Amidoalizarin ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) etwas violettstichiger färbende Producte; 6) aus Chrysoidin einen ungebeizte Baumwolle ziegelroth färbenden Farbstoff; 7) aus Congo (ohne Säurezusatz) eine gelbe Substanz, welche dieselben färbenden Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial aufwies.

Gabriel.

Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch das Sonnenlicht, von A. Bach (*Compt. rend.* 116, 1389). Verf. hat den bei der Reduction der Kohlensäure durch Sonnenlicht entstehenden Formaldehyd (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 502) nunmehr mittels der von Trillat (*diese Berichte* 26, Ref. 415) angegebenen Reaction nachgewiesen. Es wurden 3 Flaschen (a, b, c) mit einer Lösung Dimethylanilin (15 ccm), 285 ccm Wasser und 15 ccm Schwefelsäure gefüllt und in die Sonne gestellt: a blieb verschlossen, durch b, welche mit grauem Papier umhüllt war, und durch c wurde Kohlensäure geleitet. Dann wurden die Lösungen mit Natron neutralisirt, durch Kochen von Dimethylanilin befreit, filtrirt, gewaschen und die Filter mit Essigsäure befeuchtet und mit Bleisuperoxyd bestreut: dabei gab a keine, b eine schwache, c eine starke Bläuung (Oxydation des aus Formaldehyd und dem Amin entstandenen Tetramethyldiamidodiphenylmethans). Schon durch sehr diffuses Sonnenlicht und sogar Gaslicht wird nachweislich die nämliche Umwandlung der Kohlensäure bei Anwesenheit von Dimethylanilin bewirkt.

Gabriel.

Ueber Rechts-Licareol, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 116, 1459—1461). Das dem Links-Licareol (vgl. *diese Berichte* 26, Ref. 404) entsprechende Rechts-Licareol ist im Corianderöl enthalten, als Coriandrol beschrieben und lässt sich aus dem genannten Oel als eine bei  $92-93^\circ$  [15.5 mm] siedende Flüssigkeit isoliren, welche anders als das Links-Licareol riecht, ihm aber in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist: das Rechts-Licareol hat nämlich den Sdp.  $196-198^\circ$  [Links-Licareol:  $198-200^\circ$ ],  $d_0 = 0.8820$  [0.8819],  $n_D = 1.4641$  [1.4635],  $n_b = 1.4781$  [1.4775], Drehung:  $+15^\circ 1'$  [ $-18^\circ 21'$ ]. Es wird oxydirt zu Coriandrol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (Sdp.  $113-115^\circ$  bei 15 mm,  $d_0 = 0.9088$ ,  $n_D = 1.4784$ ,  $n_b = 1.4958$ ) resp. zu einer Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , welche beide inactiv und anscheinend identisch sind mit den entsprechenden Producten aus Links Licareol: das Gleiche ist der Fall mit dem durch Salzsäure erhältlichen Product  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , welches übrigens stets statt des von Grosser (*diese Berichte* 14, 2485) beschriebenen Monochlorids,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ , erhalten wurde. Schliesslich

entsteht aus dem Coriandrol und Essigsäureanhydrid ein Rechtslimonen, welches physikalisch und chemisch mit dem Licaren übereinstimmt; überdies tritt der Acetylcster eines stereoisomeren Alkohols auf, der dem Licarhodol entspricht und mit letzterem scheinbar identisch ist; man hat nämlich für Coriandrolacetat den Sdp. 133 bis 134° [für Licareolacetat: 135° bei 21.5 mm],  $d_0 = 0.9368$  [0.9298], Brechungsindices 1.4665, 1.4800 [1.4593, 1.4734]; für Licarhodol aus Coriandrol: Sdp. 120—134° bei 16 mm [aus Links-Licareol: 122° bei 19 mm],  $d_0 = 0.9012$  [0.8952], Brechungsindices 1.4791, 1.4914 [1.4740, 1.4893], Drehung in 0.2 m langer Schicht:  $-2^{\circ}24'$  [ $-1^{\circ}14'$ ].

Gabriel.

**Constitution der Fuchsinfarbstoffe**, von Prud'homme und C. Rabaut (*Compt. rend.* 117, 40—42). Trockenes, gepulvertes Rosanilinchlorhydrat nimmt im Ammoniakstrom zunächst 1 Molekül Ammoniak unter Purpurviolett färbung, dann noch ein zweites Molekül Ammoniak unter Hellocarminroth färbung auf und giebt beide Moleküle, indem sich die Farbenwandlung umgekehrt vollzieht, wieder ab, wenn man das Product entweder erwärmt oder (langsamer) wenn man es im kalten, trocknen Vacuum belässt. Aehnlich verhält sich hexamethylirtes Rosanilinviolett, indem es sich erst indigblau, dann grau-violett färbt. Dagegen wird trockenes Anilinchlorhydrat durch Ammoniak unter Abscheidung von Anilin zerlegt. Verf. sieht in diesen Ergebnissen eine Stütze der Anschauungen Rosenstiehl's (*diese Berichte* 26, Ref. 150), denen zufolge Rosanilinchlorhydrat nicht als

Chlorhydrat einer secundären Base,  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH} \cdot \text{HCl} \end{matrix}$ , sondern  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot \text{CCl}$  zu formuliren ist.

Gabriel.

**Ueber Cinchonibin**, von E. Jungfleisch und E. Léger (*Compt. rend.* 117, 42—44). Das Cinchonibin lässt sich in Cinchonifin und Apocinchonin spalten z. B. durch Ueberführung in das Chlor-methylat, wobei man Cinchonifinchlormethylat in Nadeln mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  und Apocinchoninchlormethylat in klinorhombischen Prismen mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhält. Ferner gelingt die Spaltung des Cinchonibins (welches angesichts der Constanz seiner Eigenschaften offenbar kein Gemisch, sondern eine Verbindung der beiden genannten Basen darstellt) durch geeignete Anwendung von Lösungsmitteln. Die früher beschriebenen Salze des Cinchonibins sind in Wirklichkeit entweder Cinchonifin- oder Apocinchoninsalze.

Gabriel.

**Quecksilbersalze der Salicylsäure**, von H. Lajoux und Alex. Grandval (*Compt. rend.* 117, 44—47).  $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2\text{Hg}$  fällt auf Zusatz von salicylsaurem Natrium zu einer kalten Quecksilberlösung als weisser Niederschlag, der durch kochendes Wasser umgesetzt wird, zu Salicylsäure und  $(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})\text{Hg}$ ; letzteres Salz kann auch durch Eintragen von Quecksilberoxyd in siedende Salicyl-

säurelösung bereitet werden, bildet ein weisses Pulver und löst sich wenig in Ammoniak, leicht in Natronlauge, ferner in Kochsalz- oder Jodkaliumlösung auf; aus allen diesen Lösungen wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoff eine gelbe Verbindung von Schwefelquecksilber und Quecksilbersalicylat niedergeschlagen.

Gabriel.

**Metallverbindungen des Gallanilids**, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 117, 47—50). Mit Kalk- und Barytwasser, Zinkacetat und neutralem Bleiacetat giebt Gallanilid Fällungen der entsprechenden Metallsalze von der Formel  $C_6H_5NHCO \cdot C_6H_2(OH)_2O_2R^{II}$ . Ausserdem wurden die Zinksalze  $[C_6H_5NHCO C_6H_2(OH)_2O]_2Zn$  in schwach gelblichen Blättchen, und  $[C_6H_5NHCO C_6H_2 \cdot O_2]_2Zn_3$ , ferner die Anilinverbindung  $C_{13}H_{11}NO_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$  vom Schmp.  $134^\circ$  erhalten, welche aus Wasser mit 2 Mol.  $H_2O$  krystallisirt.

Gabriel.

**Ueber die Kohlenhydrate der Erdbirne**, von Ch. Tanret (*Compt. rend.* 117, 50—53). In den Knollen der genannten Pflanze (Topinambur) ist eine Reihe von Kohlenhydraten enthalten, von denen die weniger löslichen, d. h. Inulin, Pseudoinulin und Inulinin, bereits früher (*diese Berichte* 26, Ref. 233) beschrieben worden sind. Zur Isolirung der übrigen wird der Saft der Erdbirnen mit Bleiextract gereinigt, von Blei befreit und mit heissem, starkem Barytwasser versetzt, wodurch ein an Inulinsubstanzen reicher Niederschlag entsteht; weitere Niederschläge werden durch allmählichen Zusatz von immer stärkerem Alkohol erzielt. Nach der Zerlegung mit Kohlensäure zeigen die ersten Fractionen Linksdrehung, welche bei den folgenden immer schwächer wird und schliesslich durch Null in Rechtsdrehung übergeht. Durch wiederholte Fractionirung beobachtet man schliesslich als Grenzwerte  $(\alpha)_D = +66^\circ$  und  $-18^\circ$ . Im Rechtsdrehenden ist Saccharose enthalten. Die linksdrehenden Fällungen werden mit Kohlensäure zerlegt, und die Lösungen zur Trockne verdampft; den Rückstand kocht man 10 Mal mit dem gleichen Gewicht 84grädigen Alkohols aus, welcher sehr wenig Inulinin und alles Helianthenin löst; beide scheiden sich beim Erkalten aus und werden durch kalten 60grädigen Alkohol von einander getrennt, in welchem Inulinin 100 Mal schwerer löslich ist als Helianthenin. Im 84grädigen Alkohol (s. oben) bleibt Synanthrin gelöst. Helianthenin, mikroskopische, zu Kugeln vereinte Nadeln, löst sich in 1 Th. kaltem Wasser, auch in Alkohol, schmilzt bei  $176^\circ$ , hat  $[\alpha]_D = -23.5^\circ$ , die Formel  $C_{72}H_{128}O_{63}$ , und vergärrt, allerdings schwierig unter gewöhnlichen Bedingungen, mit Bierhefe. Synanthrin ist amorph, geschmacklos (wie Helianthenin), in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt bei  $170^\circ$ , hat  $(\alpha)_D = -17^\circ$ , liefert, ähnlich dem Helianthenin, durch Spaltung mit Salzsäure Lävulose und Glucose, hat die Formel  $C_{48}H_{82}O_{41}$  und ist vergärrbar; seine An-

wesenheit verbindet bis zu einem gewissen Grade die Bildung des Barytsaccharatniederschlages aus Rohrzucker und siedendem Barytwasser. Der inactive Zucker der Erdbirnen (Levulin oder Synanthrose) ist ein Gemisch von Saccharose und Synanthrin. Gabriel.

**Ueber Lavendelöl (aus *Lavandula spica*),** von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 117, 53—56). Das genannte Oel besteht nach dem Verf. im Wesentlichen aus Linalol (Licareol), Laurineencampher, Eucalyptol, etwas Borneol, Terpilenol, Geraniol, einem Terebenthen, Copahuren und Spuren anderer unbestimmter Körper. Gabriel.

**Ueber Benzoylcinchonin,** von E. Léger (*Compt. rend.* 117, 110—112). Benzoylcinchonin,  $C_{19}H_{21}(C_7H_5O)_2O$ , ist entgegen den Angaben von Schützenberger (1858) ein krystallisirbarer Körper, bildet Prismen, welche bei  $103^{\circ}$  erweichen und bei  $105-106^{\circ}$  schmelzen, zeigt in Alkohol  $[\alpha]_D = -22.26^{\circ}$  bei  $p = 1$ , resp.  $= -25.35^{\circ}$  bei  $p = 5$ , und liefert die Salze  $RHCl + 2aq$ ,  $R_2HCl + C_2H_5OH$ ,  $RHBr + H_2O$ ,  $RH_2PtCl_6$  sowie ein Mono- und Dijodmethylat, Jod- und Bromäthylat. Gabriel.

**Einwirkung der Schwefelsäure auf Brenzcatechin und Homobrenzcatechin,** von H. Cousin (*Compt. rend.* 117, 113—115). Aus dem Brenzcatechin erhält man 1) durch mehrtägiges Stehenlassen mit 2 Th. Vitriolöl Brenzcatechinsulfosäure, eine zerfliessliche Krystallmasse vom Schmp.  $53-54^{\circ}$  (Salze:  $A_2Ba + 4H_2O$ , AK), 2) durch Erwärmen mit 5 Th. einer 30 pCt. Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine bei starker Abkühlung krystallisirende Disulfosäure, deren Kaliumsalz  $1H_2O$  enthält und deren Baryumsalz sehr schwer löslich ist. — Aus Homobrenzcatechin wird durch Erwärmen mit 2 Th. einer 30 pCt. Anhydrid enthaltenden Säure eine Homobrenzcatechinsulfosäure in zerfliesslichen Nadeln vom Schmp.  $93-94^{\circ}$  erhalten, welche die Salze  $R_2Ba + 3H_2O$  und  $RK + H_2O$  liefert. Gabriel.

**Ueber ein Verfahren zur directen Vereinigung von Olefinen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen,** von A. Brochet (*Compt. rend.* 117, 115—118). Im Anschluss an die Versuche von Kraemer und Spilker (*diese Berichte* 23, 3169) hat Verf. *n*-Hexylen,  $CH_3(CH_2)_3CH:CH_2$  (*diese Berichte* 25, Ref. 377), aus comprimirtem Leuchtgas mit Benzol und etwa 10 pCt. gewöhnlichem Vitriolöl geschüttelt; als die Reaction vorüber war, wurde allmählich unter Schütteln weiter Hexylen (im Ganzen die Hälfte vom Gewichte des Benzols) zugesetzt. Das Product lieferte nach dem Waschen mit Wasser und Natron Hexylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_6H_{13}$ , vom Sdp.  $207$  bis  $209^{\circ}$ , dessen Menge dem Gewichte des angewandten Hexylens gleichkommt. Der neue Körper hat anhaftenden, terpentinähnlichen Geruch, die Dichte  $D_4^{15} = 0.869$  und  $n_{15} = 1.492$  und liefert eine Sulfosäure



( $[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 2\text{aq}$  in Schuppen); er giebt, mit Chromsäure oxydirt, Ameisensäure, hat also die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{H}_9$ .

Gabriel.

**Ueber die Condensation der fetten Alkohole mit aromatischen Kohlenwasserstoffen**, von A. Brochet und P. le Boulenger (*Compt. rend.* 117, 235—238). Die Versuche, Aethylen mit Benzol zu Aethylbenzol nach Maassgabe der Darstellung des Hexylbenzols (vgl. vorang. Ref.) zu condensiren, misslangen, dagegen wurde durch 3—4stündiges Erhitzen von 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Alkohol und 0.5 Th. Benzol im Rohr über  $170^\circ$  ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, aus welchem Aethylbenzol (Sdp.  $137^\circ$ ) und Hexäthylbenzol (Schmp.  $123^\circ$ ) sich isoliren liessen. In analoger Weise konnte mittels Propylalkohols Propylbenzol und Hexapropylbenzol (Schmp.  $118^\circ$ ), wahrscheinlich neben Di- und Tripropylbenzolen, und aus Isobutylbenzol ein Butylbenzol (Sdp.  $167$ — $168^\circ$ ) und ein Dibutylbenzol (Sdp.  $230$ — $240^\circ$ ) gewonnen werden.

Gabriel.

**Versuch einer Diagnose der isomeren Amidobenzoësäuren und anderer aromatischer Körper**, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 117, 118—120). Verf. unterscheidet die 3 Amido- resp. Nitrobenzoësäuren resp. die 3 Dioxybenzole dadurch von einander, dass er sie in alkoholischer oder ätherischer Lösung dem directen oder diffusen Sonnenlicht aussetzt und die verschiedenen Färbungen, ferner die Beständigkeit derselben gegen Sonnenlicht und vor allem die Geschwindigkeit ihrer Entwicklung in Betracht zieht. Die Einzelheiten s. i. Orig.

Gabriel.

**Ueber Geraniol**, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 117, 120—122). Aus dem Oel von Andropogon Schoenanthus (Hindu-Geraniumöl) erhält man etwa 75 pCt. Geraniol vom Sdp.  $126$ — $127^\circ$  [ $15\text{ mm}$ ], welches nur Spuren eines Sesquiterpens enthält. Das Geraniol verwandelt sich durch Essigsäureanhydrid bei  $150^\circ$  in seinen Essigester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  (Sdp.  $129$ — $130^\circ$  bei  $14.5\text{ mm}$ ,  $d_{20} = 0.9388$ ,  $n_D = 1.4614$  und  $n_D = 1.4758$  bei  $24^\circ$ ), aus welchem sich durch Verseifen reines Geraniol gewinnen lässt. Somit besitzt Geraniol die stabile stereochemische Constitution, da es beim Durchgang durch die Acetylverbindung nur gereinigt, nicht umgelagert wird. — Aus Bouchardat's Beobachtungen (*diese Berichte* 26, Ref. 490 f.) ergibt sich, dass sein Linalol aus Lavendelöl nichts anderes ist, als das instabile Stereoisomere des Geraniols und sich zu diesem verhält wie Licareol zu Licarhodol.

Gabriel.

**Einfluss des Säuregehaltes der Würze auf die Zusammensetzung des Rohsprits**, von L. Lindet (*Compt. rend.* 117, 122 bis 125). Die Brenner versetzen die Würze zuweilen mit Mineralsäure, um die Milch- und Buttersäuregährung hintanzuhalten. Durch diesen

Säurezusatz wird nach dem Verf. gleichzeitig die Bildung höherer Alkohole begünstigt und die Entstehung von Basen, flüchtigen Säuren und Estern herabgemindert, und somit ein Rohsprit gewonnen, der sich in üblicher Weise bequemer rectificiren lässt. Gabriel.

**Ueber die Zusammensetzung des Lindenhonigs**, von Maquenne (*Compt. rend.* 117, 127—129). Im Lindenhonig, welcher nach Boussingault (1869) gewöhnlichen Zucker, Invertzucker und Dextrin enthalten soll, hat Verf. Melezitose (schätzungsweise 40 pCt.), anscheinend Glucose und eine Gummiart aufgefunden. Gabriel.

**Ueber kreisförmig verlaufende Condensationen des Kohlenstoffs**, von Gustave Rousseau (*Compt. rend.* 117, 164—167). Anschliessend an seine Beobachtungen über Kreisprocesse, welche sich beim allmählichen Erhitzen der Manganite vollziehen (vergl. frühere Jahrgänge dieser Berichte), hat Verf. das Verhalten von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von Hellrothgluth bis zu 3000° untersucht; da nämlich die Kohlenwasserstoffe bei Rothgluth amorphen Kohlenstoff liefern, und andererseits alle Kohlenstoffmodifikationen im elektrischen Flammenbogen zu Graphit werden, liess sich vermuthen, dass bei den dazwischen liegenden Temperaturen zunächst Graphit, dann Diamant und schliesslich bei stärkster Hitze wieder Graphit entstehen würde. In der That scheint aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorzugehen, dass im Intervall von 2000—3000° der Kreisprocess in der Reihenfolge Graphit - Diamant - Graphit verläuft. Die Versuche wurden mit Acetylen ausgeführt, welches im elektrischen Ofen aus Kohlenstoffcalcium und Wasser bereitet und direct dem Flammenbogen ausgesetzt wurde (Versuchsordnung s. i. Original); dabei erhielt Verf. durch geeignete Behandlung des Rückstandes schwarze Diamanten (bis zu 0.5 mm Grösse), während an den kälteren Stellen des Ofens sich reichlich Graphit abgesetzt hatte. Diamant kann sich somit auch unter gewöhnlichem Druck bilden. Gabriel.

**Ueber Aminobutendiamid und Butanondiamid**, von R. Thomas-Mamert (*Compt. rend.* 117, 167—170). Während Claus und Völler (*diese Berichte* 14, 150) aus Chlormaleinsäureester und Ammoniak das Diamid der Amidomaleinsäure vom Schmp. 122° erhalten haben, gewinnen die Verf. eine isomere Verbindung, Aminobutendiamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CONH}_2$ , welche bei 190 bis 195° unter Zerfall schmilzt und mit warmer Kalilauge ein Salz  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{K}$  liefert. Eine frisch bereitete Lösung des Diamids giebt, mit Kupfersulfat versetzt, einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag von Cuprobutandiamid,  $\left[ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \end{array} \right]_2 \text{Cu}$ , aus welchem durch verdünnte Schwefelsäure schwer lösliches, grau-weisses Butanondiamid abgeschieden wird. Aminobutanondiamid giebt in wäss-

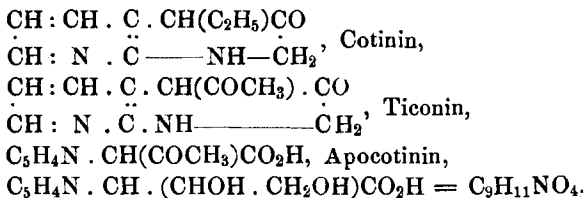
riger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin farblose Nadeln des Hydrazons des Butanondiamids  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \text{CONH}_2) : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $180^\circ$  unter Zerf.) und wird durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure übergeführt in Butanondiamid,  $\text{NH}_2 \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ , welches schwer lösliche Nadelchen bildet und bei  $180^\circ$  unter Zerfall schmilzt.

Gabriel.

**Ueber die Bindungsverhältnisse des Stickstoffs im Nicotin und über ein Acetylnicotin**, von A. Étard (*Compt. rend.* 117, 170—173). Bezüglich des Inhaltes dieser Abhandlung sei auf Pinner, *diese Berichte* 26, 2135, verwiesen. (Vergl. auch das folgende Ref.)

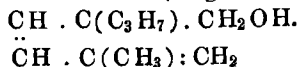
Gabriel.

**Ueber Benzoylnicotin**, von A. Étard (*Compt. rend.* 117, 278 bis 281). Anschliessend an die vorangehende Notiz theilt Verf. mit, dass er durch Kochen von Nicotin mit Benzoylchlorid Benzoylnicotin als zähflüssiges Oel erhalten und als Platinsalz  $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$  (gelbekrystallinische Fällung) charakterisirt hat. Einen weiteren Beweis für die Anwesenheit einer Imidogruppe im Nicotin findet er in der Beobachtung, dass aus einem Gemisch von Nicotin und Aldehyd bei  $160$ — $170^\circ$  sich Wasser abspaltet und eine hochsiedende, zähflüssige Base, offenbar Aethylidennicotin entsteht. Verf. formulirt deshalb im Gegensatz zu Pinner die aus Nicotin erhältlichen Umsetzungsproducte wie folgt:



Gabriel.

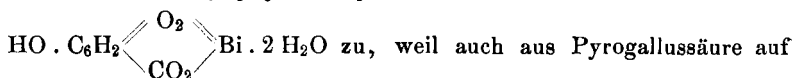
**Abkömmlinge und Constitution des Rhodinols aus Rosenöl**, von Ph. Barbier (*Compt. rend.* 117, 177—178). Rhodinol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (vergl. Eckart, *diese Berichte* 24, Ref. 958), siedet bei  $126.95$  ( $16$  mm), hat  $d_{20}^\circ = 0.8956$ ,  $n_D = 1.4653$ ,  $n_b = 1.4795$ ,  $[\alpha]_D = -2.937'$ , giebt mit Chlorwasserstoff unter Wasseraustritt Dipentendichlorhydrat (Sdp.  $147^\circ$  bei  $18$  mm,  $d_{20}^\circ = 1.051$ ), ist isomer mit Licareol und Geraniol und besitzt im Hinblick auf sein Verhalten (vergl. auch Eckart l. c.) die Constitutionsformel



Letztere lässt zwei stereoisomere Formen voraussehen, von denen offenbar die stabile vorliegt, da aus dem bei  $180^\circ$  erhältlichen Rhodinolessigester (Sdp.  $131^\circ$  bei  $15$  mm,  $d_{20}^\circ = 0.9214$ ,  $n_D = 1.4526$ ,  $n_b = 1.4661$ ) durch Verseifung Rhodinol mit seinen alten Eigenschaften regenerirt wird.

Gabriel.

**Wismuthsubgallat (Darmatol)**, erhält man nach H. Causse (*Compt. rend.* 117, 232—234), in krystallinischer Form, wenn man 200 g Wismuthsubnitrat in Salpetersäure löst, 500 ccm gesättigter Kaliumnitratlösung zusetzt, mit Wismuthsubnitrat die freie Säure abstumpft, 100 ccm Essigsäure, darnach 125 g Gallussäure (in möglichst wenig Wasser) und schliesslich das 15—20-fache Vol. Wasser zufügt. Das Product ist  $C_7H_3O_5Bi \cdot 2 H_2O$ . Verf. schreibt ihm die Constitution



analoge Weise ein Wismuthsalz  $C_8H_3O_3Bi$  (gelbe Krystalle) entsteht, und weil das Wismuthsalz der Triacetyl gallussäure,  $C_6H_2(C_2H_3O)_3 CO_2 \cdot Bi \cdot (OH)_2$  in farblosen Krystallen auftritt. Das Wismuth-Magnesiumgallat  $C_7H_2MgBiO_5$  ist eine gelbe, krystallinische Fällung.

Gabriel.

**Ueber die Bindung des Jodes durch Stärke**, von G. Rouvier (*Compt. rend.* 117, 281—282). Zwischen den Verbindungen  $(C_6H_{10}O_5)_4J$  (Mylius) und  $(C_6H_{10}O_5)_3J$  (Rouvier, *diese Berichte* 25, Ref. 724) liegt ein Zwischenproduct  $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_3$ ; wenn man nämlich zu Stärkelösung allmählich Jod hinzufügt, lässt sich freies Jod erst dann nachweisen, wenn die zugesetzte Jodmenge den Betrag von 3 J auf 8  $C_6H_{10}O_5$  überschreitet.

Gabriel.

**Zur Darstellung normaler Capron- und normaler Heptylsäure**, wird nach J. Tripier (*Compt. rend.* 117, 282—284.) Ricinusöl viel vortheilhafter durch ein verdünntes Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure als durch Salpetersäure allein oxydirt; die flüchtigen Producte enthalten neben wenig Heptonitril etwa 3 Th. *n*-Heptylsäure auf 1 Th. *n*-Capronsäure.

Gabriel.

**Ueber gallussaures Quecksilber, ein neues Mittel gegen Syphilis**, von Brousse und Gay (*Compt. rend.* 117, 284—285).

Gabriel.

**Ueber eine neue Reaction des Eserins und einen grünen Farbstoff aus Eserin**, von S. J. Ferreira da Silva (*Compt. rend.* 117, 330—331). Eserin oder seine Salze verwandeln sich beim völligen Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade in eine grüne Substanz (Chloreserin); dieselbe giebt mit Wasser, Alkohol oder Vitriolöl grüne, nicht fluorescirende Lösungen. Auf diese Weise liess sich noch 0.005 g Eserin nachweisen. Gabriel.

**Synthese der Citronensäure durch Gährung der Glucose**, von Ch. Wehmer (*Compt. rend.* 117, 332—333). Die vom Verf. beobachtete Umwandlung der Glucose in Citronensäure wird bewirkt durch gewisse Pilze (*Citromycetes pfefferianus* und *glaber*), welche auf den Flüssigkeiten als grüne, verfilzte Gewebe von 0.5 und mehr cm Dicke auftreten, dem *Penicillium* ähneln, aber sich von ihm durch

ziemlich schwer bestimmbare, morphologische Merkmale unterscheiden. Ihre Sporen sind in der Luft reichlich vorhanden. Die in der gährenden Flüssigkeit sich anreichernde Citronensäure scheint den Gährungsverlauf nicht zu behindern: er dauerte noch an, als die Lösung bereits 8 pCt. Säure enthielt. Es vergähren bis zu 50 pCt. der angewandten Glucose. Aus 11 kg Glucose wurden 6 kg Citronensäure gewonnen. Das Verfahren wird bereits technisch verwerteth.

Gabriel.

**Vorkommen eines dem Emulsin ähnlichen Fermentes in Pilzen, besonders in den als Parasiten auf lebenden oder abgestorbenen Bäumen wachsenden Pilzen**, von Em. Bourquelot (*Compt. rend.* 117, 383—386). Das aus den erwähnten Pilzen isolirte Ferment vermochte verschiedene Glycoside (Amygdalin, Salicin, Coniferin) zu spalten.

Gabriel.

**Untersuchungen über die Abiätinsäure**, I. Mittheilung von H. Mach (*Monatsh. f. Chem.* 14, 186—201). Die vorliegende Untersuchung wurde zunächst in der Absicht unternommen, die Formel der Abiätinsäure (Litteratur s. i. Orig.) endgültig festzustellen; dabei zeigte es sich, dass sie keiner der bisher aufgestellten Formeln entspricht, sondern die Formel  $C_{10}H_{18}O_2$  besitzt und bei langsamem und gleichmässigem Erhitzen zwischen  $153-154^{\circ}$  schmilzt. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Flückiger, Emmerling und Liebermann fand Verf. ferner, dass die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren identisch sind. Das Kaliumsalz der Säure  $C_{19}H_{27}KO_2 \cdot 3 C_{19}H_{28}O_2$  bildet seidenglänzende, zu Büscheln vereinte Nadeln und schmilzt unter vorangehender Sinterung und Bräunung bei  $183^{\circ}$ .

Gabriel.

**Ueber das Scoparin**, I. Abhandlung von G. Goldschmidt und F. v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 14, 202—222). Das von Stenhouse entdeckte Scoparin aus den wässrigen Auszügen von *Spartium Scoparium* hat nicht die Formel  $C_{21}H_{22}O_{10}$ , sondern  $C_{20}H_{20}O_{10}$ , schmilzt, je nachdem es sehr langsam oder schnell erhitzt wird, bei  $202^{\circ}$  resp.  $219^{\circ}$  unter vorangehender Sinterung, krystallisirt aus 70procentigem Alkohol in gelblichen Nadelchen mit 5 Mol. Wasser, welche bei  $105^{\circ}$  völlig entweichen, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Das Barytsalz,  $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba + 2H_2O$ , verbleibt als gelbes Pulver, wenn man Scoparin mit Wasser und Baryumcarbonat kocht, die gelbe Lösung im Vacuum verdunsten lässt und den Rückstand bei  $100^{\circ}$  trocknet. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure liefert das Scoparin 1 Mol. Jodmethyl (enthält also ein Methoxy) und eine amorphe hellgelbe Verbindung  $C_{19}H_{14}O_9$ , welche bei  $175^{\circ}$  dunkler wird und über  $200^{\circ}$  unscharf unter Zerfall schmilzt. Monoacetylscoparin,  $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$ , wird mittels

Natriumacetates und Essigsäureanhydrides bereitet und bildet Krystalle vom Schmp. 230—236°. Aethylscoparin,  $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$ , durch Kali und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 272°. Hiernach hat Scoparin die Formel  $C_{19}H_{16}O_8(OH)(OCH_3)$ . — Die schwerlösliche (»anscheinend allotropische«) Modification, in welche das Scoparin durch Kochen mit Alkohol übergeht (Stenhouse), bildet ein gelbes Pulver vom Schmp. 234—235° und verwandelt sich in Scoparin zurück, wenn man sie in Alkali löst und die Lösung mit Säure übersättigt. Scoparin ist kein Glycosid, denn mit verdünnter, kochender Schwefelsäure liefert es keinen Zucker, verwandelt sich vielmehr in ein bräunlich-gelbes Pulver,  $C_{20}H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ , vom Schmp. 260—270° (unter Schwärzung), welches bei 110° wasserfrei wird.

Gabriel.

**Studien über Cyan**, von Th. Zettel (*Monatsh. f. Chem.* 14, 223—232). Im Hinblick auf die Mannigfaltigkeit der Reactionen des Cyans könnte man auf den Gedanken kommen, dass es entweder in 2 isomeren Formen vorliegt, oder dass es zwar nur ein Cyan giebt, welches aber durch verschiedene Agentien in verschiedener Weise umgelagert wird. Von diesem Gedankengang geleitet und in Erwägung, dass die Beweise für die gewöhnlich angenommene Formel  $N:C:C:N$  nicht ganz sicher sind, hat Verf. die folgenden Versuche über das Verhalten des Cyans angestellt. — 1. Gegen Wasser. Bei 100° entstehen in einer wässrigen Cyanlösung ausser den von Gianelli nachgewiesenen Körpern: Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak noch Azulmsäure, Oxalsäure und Harnstoff. Als eine wässrige Cyanlösung 1 resp. 2, resp. 3 Monat gestanden hatte, fanden sich Blausäure, Oxalsäure, Ammoniak, Kohlensäure und Azulmsäure zu einander in dem Molecularverhältniss 6:1:6:4:3:2 resp. 6:1:4:2:2.8:3.1 resp. 2.2:1:3.4:1:2:2.4 vor. — 2. Gegen concentrirte Säuren: mittels ätherischer Salzsäure wurde ein durch Feuchtigkeit sehr veränderlicher weisser Körper, anscheinend eine Verbindung von Oxamid mit 1 Mol. HCl erhalten. — 3. Gegen Alkalien: mit wässrigem Kali wird Azulmsäure, Blausäure und Cyansäure neben Ammoniak und Kohlensäure, aber keine Oxalsäure erhalten; mit alkoholischem Kali entsteht, gleichfalls unter Braunfärbung, eine Fällung von Kaliumcyanat und -cyanid. — Nach allen diesen Beobachtungen scheint Cyan in sauren Lösungen als Oxalsäurenitril  $N:C:C:N$  aufzutreten und in alkalischen Lösungen eine andere Constitution zu besitzen, da es nicht Oxalsäure liefert; in wässriger Lösung verhält es sich, wie wenn es in beiden Formen, und zwar vorwiegend in der letzterwähnten darin enthalten wäre. — 4. Die Reduction des Cyans zu Aethylendiamin (Fairley) ist dem Verf. trotz verschiedener Versuche (mit Zinn und Salzsäure, Natriumamalgam, Alkohol und Natrium,

Zink und ätherischer Salzsäure) nicht gelungen; bei Anwendung von Zink und Essigsäure wurde anscheinend verunreinigtes Oxamid erhalten.

Gabriel.

**Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons**, von P. Herschmann (*Monatsh. f. Chem.* 14, 233—244). Verf. hat die Angaben von Lawrinowitsch (*Lieb. Ann.* 185, 122) bestätigt gefunden, denen zufolge bei der Einwirkung wässriger Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons ein Pinakolin von der Constitution  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 C_2H_5$  entsteht, welches mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Dimethyläthyl-essigsäure oxydirt wird. Es zeigte sich ferner, dass der Reactionsverlauf bei Anwendung der verdünnten Schwefelsäure in der Wärme complicirter ist, als bisher angenommen wurde, insofern neben ziemlich geringen Mengen des Pinakolins (Sdp. 148—153°) bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffs  $C_8H_{14}$  (Sdp. 117—121°) und eines dem obigen Pinakolin isomeren Körpers  $C_8H_{16}O$  (Sdp. 132—139°) auftreten. Dagegen wird durch concentrirte kalte Schwefelsäure das genannte Pinakon lediglich in das Pinakolin,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 C_2H_5$ , übergeführt.

Gabriel.

**Ueber das Urson**, von W. H. Gintl (*Monatsh. f. Chem.* 14, 255—269). Das aus der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*) neben dem Arbutin erhaltliche, indifferente Urson von Trommsdorff,  $C_{10}H_{16}O$ , schmilzt bei 264—266° (nicht 198—200°, wie Hlasiwetz angiebt), hat kryoskopischer Bestimmung zufolge die Mol.-Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ , krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und giebt, wenn man die kalte Lösung in Essigsäureanhydrid mit Vitrolöl versetzt, eine schön rothe, dann rasch violette, blaue und schliesslich grüne Färbung: die gleiche Reaction kommt dem mit Urson isomeren Gentiol und anscheinend auch Salkowsky's Cholesterin, Vesterberg's Amyrin und Likiernik's Lupeol (*diese Berichte* 20, 1242, resp. 24, 183) sowie verschiedenen Harzsäuren (Storch, *Ber. östr. ch. Ges. z. Förd. ch. Ind.* 9, 93) zu. Das Urson liefert ein Acetylproduct  $C_{30}H_{47}O_3(C_2H_5O) + 5H_2O$  in Nadeln vom Schmp. 264° und ein Benzoylderivat  $C_{30}H_{47}O_3(C_7H_5O)$  als gelbliches Pulver vom Schmp. 214°, bildet weder ein Oxim noch ein Hydrazon und giebt bei der Reduction mit Jodwasserstoff oder glühendem Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (Sdp. 256—267°), der also die Zusammensetzung eines Sesquiterpens zeigt. Das Urson besitzt daher wahrscheinlich die Constitution  $O \left\langle \begin{array}{c} C_{15}H_{24} \\ \text{---} \\ C_{15}H_{23}(OH) \end{array} \right\rangle O$ .

Gabriel.

**Ueber die Benzoin- und Benzil-Anilide**, von Br. Lachowicz (*Monatsh. f. Chem.* 14, 279—293). Verf. hat bei der Darstellung der in der Ueberschrift genannten Körper das Auftreten stereoisomerer

Formen nicht beobachtet. Er beschreibt folgende Substanzen: Benzoinanil,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NC_6H_5) \cdot C_6H_5$ , vom Schmp.  $99^0$  (s. auch Vogt, *Journ. f. prakt. Chem.* 34, 2); Benzoïn-anilanilid,  $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$ , aus Anilinchlorhydrat und Benzoïn bei ca.  $160^0$  hergestellt, schmilzt bei  $125^0$  und bildet farblose Nadeln. Benzildianil,  $(C_6H_5)_2C_2(NC_6H_5)_2$ , durch Erwärmen von Benzoïn-anil mit Anilin im offenen Kölbchen bereitet, tritt auf in gelben, rhombischen Täfelchen vom Schmp.  $142^0$  (s. Siegfeld, *diese Berichte* 25, 2601). Benzoïn-anil-*p*-toluid,  $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_7H_7)(NC_6H_5)$ , farblose Prismen vom Schmp.  $139^0$ ; Benzilanil-*p*-tolil,  $(C_6H_5)_2C_2(NC_6H_5)(NC_7H_7)$ , in gelben Nadeln vom Schmp.  $135^0$ ; Benzoïn-*p*-tolil-*p*-toluid,  $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$ , farblose Prismen vom Schmp.  $155-156^0$ ; Benzildi-*p*-tolil gelbe Nadeln vom Schmp.  $162^0$ ; Benzoïn-*p*-tolilanilid,  $(C_6H_5)_2C_2H(NHC_6H_5)NC_7H_7$ , farblose Nadeln, Schmp.  $141^0$ ; Benzil-*p*-tolilanil aus Benzoïn-*p*-tolil und Anilin bei  $180^0$  bereitet, ist identisch mit dem obigen Benzilanil-*p*-tolil, welches aus Benzoïn-anil und *p*-Toluiden gewonnen war.

Gabriel.

Ueber Opiansäureäthylester, von R. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 14, 311—314). Ausser dem bei  $92^0$  schmelzenden  $\Psi$ -Opiansäureester (*diese Berichte* 25, Ref. 505) hat Verf. jetzt auch den wahren Ester der Säure dargestellt; er gewinnt letzteren aus dem Silbersalz und Jodäthyl, sowie aus dem Säurechlorid und Alkohol in Krystallen vom Schmp.  $63.5-64.5^0$ .

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf *o*-Dibrombenzol, von W. Hosaeus (*Monatsh. f. Chem.* 14, 323—332). Im Anschluss an die entsprechenden Versuche von Goldschmiedt (*diese Berichte* 19, Ref. 248) in der *m*- und *p*-Reihe hat Verf. auch das *o*-Dibrombenzol auf sein Verhalten gegen Natrium geprüft. Die *o*-Dibromverbindung wurde nach dem F. Schiff'schen Verfahren (*diese Berichte* 22, Ref. 652) aus Brombenzol etc. erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 49—50 pCt., als man die Diazotirung des Dibromanilins in schwefelsaurer Lösung vornahm etc. Verf. gewann durch 200-stündiges Kochen von Natrium und *o*-Dibrombenzol (in Aether) (neben Benzol und Diphenyl) als Hauptproduct eine ätherlösliche Substanz, welche aus benzolischer Lösung durch Alkohol als gelbes, amorphes Pulver fällt; dieses beginnt bei  $245^0$  zu sintern, wird dann bald dunkel und weich, schmilzt um  $280-290^0$ , hat die Formel  $C_{78}H_{52}Br_2$ , ist also isomer mit den aus *m*- und *p*-Dibrombenzol (s. o.) erhaltenen, allerdings ätherunlöslichen Producten und somit als *o*-Tridekaphenylendibromid zu bezeichnen. Der Körper wird in ätherischer Lösung durch weitere Behandlung mit Natrium und Magnesium nicht angegriffen. Die angegebene Mol.-Formel  $C_{78}H_{52}Br_2$  gilt kryoskopischen



Bestimmungen zufolge für alle drei aus den isomeren Dibrombenzolen gewonnenen Körper.

Gabriel.

**Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze**, von M. Bamberger (*Monatsh. f. Chem.* 14, 333—343). Die Untersuchung hat Folgendes ergeben: 1. durch Auskochen des rothen Harzes mit Wasser werden etwa 10 pCt. *p*-Cumarsäure, 1 pCt. Zimmtsäure, Benzoësäure, ein dem Vanillin ähnlicher Körper und *p*-Oxybenzaldehyd gewonnen; 2. das rothe Harz liefert bei analoger Behandlung ca. 2 pCt. *p*-Cumarsäure, eine vanillinähnliche Substanz und *p*-Oxybenzaldehyd.

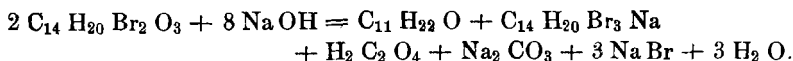
Gabriel.

**Ueber das Pseudocinchonin**, von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 14, 371—375; s. *diese Berichte* 26, 2005). Durch 5—6stündiges Erhitzen des Hydrojodcinchoninjodhydrats,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 3HJ$  (vgl. *diese Berichte* 24, Ref. 895), mit Wasser auf 150—160° erhält man ein Gemenge von unverändertem Alkaloid mit Isocinchonin und Pseudocinchonin. Letzteres wird durch sein schwerlösliches Sulfat,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$  (Nadeln), welches sich zu 0.1633—0.1635 Th. in 20 Th. Wasser von 17—20° löst, isolirt, liefert die Salze  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot H_2PtCl_6$  in orangegelben, quadratischen Blättchen und  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HJ + H_2O$ , krystallisirt aus Alkohol, löst sich in kochendem Aether und schmilzt bei 214—216°.

Gabriel.

**Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen** [VIII. Abhdlg.], von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 14, 376—381). Das Dibromtetraäthylphloroglucin wird, wie früher (*diese Berichte* 23, Ref. 20) gezeigt, durch kochende Alkalilauge theilweise in Bromtetraäthylphloroglucin und andere noch nicht untersuchte Producte verwandelt. Verf. haben nun gefunden, dass letztere aus symmetrischem Tetraäthylaceton, Oxalsäure und Kohlensäure bestehen; dadurch erscheint die bereits früher gegebene Formel des Dibromproductes

$$\begin{array}{c} CAe_2 \cdot CO \cdot CAe_2 \\ \cdot \\ CO \cdot CH : C(OH) \end{array}$$
 vollkommen gesichert; eine so con-  
stituirte Substanz wird mit 2 NaOH zunächst ergeben  $Ae_2CH \cdot CO \cdot CHAe_2 + Na_2CO_3 + CHBr_2 \cdot CO_2Na$ , und das dibromessigsäure Natrium wird sich oxydiren zu Oxalsäure, indem 1 Mol. Dibromtetraäthylphloroglucin zu Monobromtetraäthylphloroglucin wird. Man hat demnach die Zersetzungsgleichung



Die gefundenen Mengen der einzelnen Producte stimmen mit den berechneten hinlänglich überein.

Gabriel.

**Ueber Protocatechualdehyd und dessen Ueberführung in Piperonal**, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 14, 382 bis 389). Zur Darstellung des Protocatechualdehyds aus Piperonal

durch Ueberführung in Dichlorpiperonal und Erhitzen desselben mit Wasser, ist es unnöthig, das Dichlorproduct zunächst zu isoliren; Verf. erhielt auf diesem Wege aus 100 Th. Piperonal 80 Th. Protocatechualdehyd. Letzteres schmilzt bei 153—154<sup>o</sup>, löst sich in 20 Th. kaltem und 2<sup>6</sup>/<sub>7</sub> Th. kochendem Wasser. Sein Bleisalz, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Pb. H<sub>2</sub>O, ist hellgelb, flockig, undeutlich krystallinisch und fällt auf Zusatz von 60 cc 40procentiger Bleizuckerlösung zu einer Lösung von 10 g des Aldehyds in 200 cc Wasser aus; das Filtrat der Fällung giebt auf Zusatz eines erheblichen Ueberschusses von Bleiacetat noch weitere Mengen desselben Bleisalzes, alsdann fällt durch Bleiessig ein gelbgrüner Niederschlag von C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Pb. Pb (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 2 H<sub>2</sub>O (?). Ausser dem bei 174—175<sup>o</sup> schmelzenden Phenylhydrazon des Protocatechualdehyds scheint ein bei 121—128<sup>o</sup> schmelzendes, instabiles Isomeres zu existiren. Die Ueberführung des Protocatechualdehyds in Piperonal gelingt, allerdings nur schlecht, und zwar durch Einwirkung von Methylenjodid und Alkali.

Gabriel.

**Ueber das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon**, von F. v. Hemmelmayr (*Monatsh. f. Chem.* 14, 390

bis 399). Mekonindimethylketon, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> C<sub>6</sub> H<sub>2</sub> .  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ . CO. CH<sub>3</sub> = C<sub>13</sub> H<sub>14</sub> O<sub>5</sub>, welches aus Opiansäure und Aceton entsteht (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 906) liefert durch Kochen mit Barytwasser ein Gemisch von opiansaurem Baryum und dem Barytsalz der aus dem angewandten Ketolacton erwarteten Oxysäure, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>. Durch Oxydation des Ketons mit alkalischer Chamäleonlösung wurde Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure erhalten. Das Hydrazon des Ketons, C<sub>13</sub> H<sub>20</sub> O<sub>4</sub> N<sub>2</sub>, schmilzt bei 159—160<sup>o</sup>. Das Monobromproduct des Ketons, C<sub>13</sub> H<sub>13</sub> O<sub>5</sub> Br, bildet feine Nadeln vom Schmp. 124<sup>o</sup>. Das Dimekonindimethylketon, [(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>  $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ ]<sub>2</sub> CO = C<sub>23</sub> H<sub>22</sub> O<sub>9</sub>, vom Schmp. 150<sup>o</sup> (*diese Berichte* 24, Ref. 902) giebt beim Kochen mit Barytwasser analoge Resultate wie das Mekonindimethylketon, nämlich ein Gemisch von Opiansäure und einer Oxysäure.

Gabriel.

**Ueber Amidoderivate des Phloroglucins**, von Jacques Pollak (*Monatsh. f. Chem.* 14, 401—427). Da Verf. bei den Versuchen, aus Phloroglucin und Ammoniak das Phloramin, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, nach Hlasiwetz darzustellen, analysenreine Substanzen nicht erhalten konnte, hat er zunächst die Einwirkung von 33procentiger Aethylaminlösung auf Phloroglucin bei 110—120<sup>o</sup> studirt. Es entstand eine krystallinische, luftempfindliche Substanz, das *s*-Diäthylamidomonoxybenzol, die in Form ihres beständigen Chlorhydrates, C<sub>10</sub> H<sub>18</sub> N<sub>2</sub> O Cl<sub>2</sub> (trikline, meist noch violett gefärbte Krystalle vom Schmp. 199—201<sup>o</sup> [unt. Zerf]), isolirt wurde; das Platinsalz,

$C_{10}H_{18}N_2OCl_2 \cdot PtCl_4 + 1H_2O$ , bildet goldgelbe Nadeln; das Triacetylproduct,  $C_{16}H_{22}O_4N_2$ , aus Benzol-Ligroin in triklinen Platten vom Schmp.  $92-95^{\circ}$  (aus Aether: Schmp.  $80-85^{\circ}$ ) und durch Wasser bei  $160-180^{\circ}$  in das Diacetylproduct,  $C_{14}H_{20}N_2O_3$  (monokline Nadeln vom Schmp.  $195^{\circ}$ ) verwandelt. Letzteres hat die Constitution  $C_6H_3(OH)(NHC_2H_5)_2$ , da es durch alkoholisches Kali und Jodäthyl in ein Aethoxylderivat,  $C_6H_3(OC_2H_5)(N[COCH_3]C_2H_5)_2$ , vom Schmp.  $65-67^{\circ}$  übergeht und mit Salpetrigsäure ein Dinitrosoderivat,  $C_{10}H_{14}N_4O_3$ , in gelblichweissen Nadeln vom Schmp.  $136-138^{\circ}$  liefert. — Das freie Diäthylamidomonoxybenzol scheidet sich in farblosen Krystallen ab, wenn man berechnete Mengen Aethylamin und Phloroglucin etwa 9 Tage lang unter Luftabschluss bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; es krystallisirt aus Benzol, schmilzt bei  $106-108^{\circ}$  und wird durch Kochen mit Wasser wieder in die Componenten gespalten. — Phloroglucin und Ammoniak. Wird Phloroglucin (10 g) mit stärkstem, wässrigem Ammoniak (45 cc) unter Luftabschluss im geschlossenen Gefäss zusammengebracht, stehen gelassen und dann die nach  $1-1\frac{1}{2}$  Tagen entstandene weingelbe Lösung unter Luftabschluss (im Vacuum) verdunstet, so hinterbleibt im Wesentlichen Phloramin,  $C_6H_7NO_2$ , d. i. *s*-Amidodioxybenzol, in Nadelchen vom Schmp.  $146-152^{\circ}$ ; letzteres giebt ein Chlorhydrat,  $C_6H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$ , in Nadeln (bei  $260^{\circ}$  noch nicht schmelzend) und ein Triacetylproduct  $C_{12}H_{13}NO_5$ , in Blättchen vom Schmp.  $119-121^{\circ}$ . — Verbleibt die vorher erwähnte, weingelbe Lösung im Rohr etwa 4 Wochen lang, so haben sich zu Drüsen vereinte Prismen vom Schmp.  $168-170^{\circ}$  abgesetzt, welche bei Anwesenheit von Feuchtigkeit etwas luftempfindlich sind und aus *s*-Diamidooxybenzol,  $C_6H_8N_2O$ , bestehen.

Gabriel.

**Einige Umwandlungen des Chinins**, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 14, 428—454). Aus dem Jodwasserstoffadditionsproduct,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$ , beziehentlich aus der in ihm enthaltenen Base entstehen bei allen Reactionen, die einen Austausch des Jods gegen Radicale erzielen sollten, neben Jodwasserstoff Gemische schwer trennbarer Basen; diese Gemische sind wiederholt für neue Substanzen gehalten worden, was den Widerspruch erklärt, der zwischen der früheren Mittheilung (*diese Berichte* 25, Ref. 197) und der vorliegenden, betreffend die Anzahl der Umwandlungsproducte, liegt. Mit Sicherheit wurden jetzt neben regenerirtem Chinin 2 Basen, nämlich Pseudochinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , und Nichin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , isolirt und zwar entstehen diese Producte in wechselnden Mengen, je nach dem Agens, welches auf das eingangs erwähnte Trijodhydrat einwirkt: so werden 1) durch alkoholisches Kali alle drei Basen in annähernd gleichen Mengen, 2) durch Silbernitrat (-sulfat, -benzoat) auf-

fallend mehr Nichin und 3) durch kochendes Wasser nicht isolirbare Spuren von Nichin gebildet; dagegen lässt sich Nichin isoliren, wenn man das Nitrat der Base  $C_{20}H_{25}JN_2O_2$  mit verdünntem Weingeist anhaltend erwärmt. Bei der Bildung des Nichins,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , aus Chinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , scheint gleichzeitig Formaldehyd aufzutreten. Das Trijodhydrat des Pseudochinins liefert — gleich dem Chinintrijodhydrat — mit alkoholischem Kali ein Gemisch von Nichin, Pseudochinin und Chinin, so dass die letzteren beiden Basen gegenseitig in einander übergeführt werden können. Dagegen wird das Nichintrijodhydrat durch Alkali zum grössten Theil in Nichin, zum kleineren Theil in eine neue Base, Isonichin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , zerlegt. Somit steht das Nichin dem Chinin chemisch ferner, wie das Pseudochinin; dafür spricht auch das Verhalten bei der Oxydation, denn unter gleichen Bedingungen wird durch Chromsäure aus Chinin am meisten, aus Nichin am wenigsten Chininsäure erhalten, daneben bildet sich aus Chinin fast nur Ameisensäure, aus Nichin fast nur Essigsäure, aus Pseudochinin ein Gemisch beider Säuren. — Zersetzung des Chinintrihydrojodids mit Kalilauge. Das Jodid wird mit je 7 Th. Alkohol und Wasser, welches 1.5 Th. Aetzkali enthält, etwas länger als 1 Stunde gekocht; dann dampft man auf die Hälfte ein, löst die abgeschiedenen Basen in 7 Th. Alkohol und fügt  $\frac{3}{4}$  Th. Oxalsäure hinzu, worauf sich im Wesentlichen saures Nichinoxalat ausscheidet; aus der Mutterlauge krystallisirt nach dem Einengen saures Pseudochininoxalat; in der Lösung verbleibt u. A. das Chinin. Eigenschaften der Basen: Nichin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , krystallisirt in Nadeln mit  $2H_2O$ , schmilzt unscharf um  $102^\circ$ , wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $146^\circ$ , fluorescirt blau in verdünnter Lösung bei Anwesenheit von Schwefel-, Salpeter-, Oxalsäure (fast nicht in salzsaurer Lösung), giebt mit Chlor und Ammoniak die Chininreaction, zeigt in Alkohol  $[\alpha]_D = -129.021^\circ$  und giebt die Salze  $R_2H_2SO_4 + 10 aq$ ,  $RH_2SO_4 + 3\frac{1}{2} aq$ ,  $R2HCl$  (Schmp.  $234^\circ$ ,  $236-237^\circ$ ),  $R2HJ$  (Schmp.  $221-222^\circ$ ),  $R(H_2C_2O_4)_2$  (Schmp.  $194^\circ$ ),  $RH_2PtCl_6 + 3 aq$ . Nichin wird durch Erwärmen mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) in kaliumlösliches  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 3HJ$  (Schmp.  $227^\circ$  unter Schäumen), durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.9$ ) unter Abspaltung von Methyl in eine kalilösliche Verbindung,  $C_{18}H_{22}N_2O_2 \cdot 3HJ$  (Schmp.  $219-220^\circ$ ) verwandelt; wird das kaliumlösliche Product mit verdünnt alkoholischem Kali (wie oben) zerlegt, so lassen sich mit Oxalsäure  $\frac{2}{3}$  des angewendeten Nichins niederschlagen, während aus der Mutterlauge eine neue Base, Isonichin,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , in Schuppen vom Schmp.  $208-209^\circ$  ( $RH_2PtCl_6$ ), gewonnen wird. Eine alkoholische Nichinlösung giebt mit Jodäthyl beim Erwärmen Säulen von  $R(C_2H_5J)_2 + 2 aq$  (Schmp.  $137^\circ$ ), während bei gewöhnlicher Temperatur aus jenem Gemisch ein

basisches Salz,  $R_2 HJ$ , in Nadeln vom Schmp.  $153-154^{\circ}$  anschiesst. Eine stark salzsaure Nichinlösung liefert auf Zusatz von Natriumnitrit das Nitrat eines Nitrosonichins,  $C_{19} H_{23} O_2 N_2 NO \cdot HNO_3$ , in Tafeln vom Schmp.  $172^{\circ}$  (u. Gasentw.), aus welchem durch Soda die Nitrosobase als weiches, allmählich erhärtendes Harz ausfällt. — Pseudochinin,  $C_{20} H_{24} N_2 O_2$ , Krystalle vom Schmp.  $190-191^{\circ}$ , fluorescirt wie Chinin in salpeter-, schwefel-, oxalsaurer, nicht in salzsaurer Lösung, giebt mit Ammoniak und Chlorwasser die Chininreaction, löst sich zu  $0.363-0.388$  Th. in 100 Th. Alkohol bei  $22^{\circ}$ , zeigt  $[\alpha]_D = -164^{\circ} 44$  und giebt die Salze  $RHNO_3 + 1 aq$  (entwässert, bei  $220^{\circ}$  schmelzend),  $R_2 HNO_3 + 3 aq$  (Schmp.  $175-177^{\circ}$ );  $RHCl + 1\frac{1}{2} aq$  (Schmp.  $256-257^{\circ}$ ),  $RH_2 PtCl_6$ , das Trijodhydrat des Pseudochinins ist vielleicht mit demjenigen des Chinins identisch.

Gabriel.

Ueber das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trocknen Destillation, von W. Heinisch (*Monatsh. f. Chem.* 14, 455—461). Nachdem Goldschmidt und Herzig (*diese Berichte* 15, 1081) bei der Destillation des anissauren Kalkes auffallenderweise viel Anissäuremethylester erhalten hatten, unterwarf H. Meyer (*ebend.* 20, Ref. 717) den dimethyl- $\alpha$ -resorcylsauren Kalk der Destillation, wobei er jedoch eine Bildung des dem Anissäuremethylester entsprechenden  $\alpha$ -Resorcylocarbonsäuremethylesters nicht beobachten konnte. Verf. hat nunmehr den veratrumsauren Kalk destillirt und gefunden, dass dabei hauptsächlich Veratrumsäuremethylester  $C_6 H_3(OCH_3)_2 CO_2 CH_3$ , daneben Veratrol, ferner wenig Guajacol und Veratrumsäure auftreten, und im Destillationsrückstande nur geringe Mengen Brenzcatechin zu constatiren sind.

Gabriel.

Ueber Isomerien in der Schleimsäurereihe, von Zd. H. Skrap (*Monatsh. f. Chem.* 14, 470—490). Werigo's Tetracetylschleimsäureester vom Schmp.  $177$  (*Lieb. Ann.* 192, 195) ist nach vorliegender Untersuchung ein Gemenge zweier Isomeren, des  $\alpha$ -Esters vom Schmp.  $189^{\circ}$  und des  $\beta$ -Esters vom Schmp.  $122^{\circ}$ . Der  $\alpha$ -Ester entsteht vorwiegend, wenn Schleimsäureester<sup>1)</sup> mit Acetylchlorid ohne Druck nur 1 Stunde lang, der  $\beta$ -Ester, wenn das Gemisch unter Druck bei  $100^{\circ}$  4 Stunden lang erhitzt wird; der  $\alpha$ -Ester bildet sich ferner ausschliesslich bei allen anderen Acetylmirungsmethoden, so mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und concentrirter Schwefelsäure. Der  $\alpha$ -Ester geht durch Erhitzen mit Salzsäure-Eisessig kleinentheils in den  $\beta$ -Ester über. Während beide durch Mineralsäuren glatt zu Schleimsäure verseift werden, sind die Verseifungsproducte durch Alkali anders; es entstehen nämlich wenig Schleimsäure und als

1) Der reine Ester schmilzt bei  $172^{\circ}$ , nicht wie in den Lehrbüchern angegeben, bei  $158^{\circ}$ .

Hauptproducte Säuren, welche amorph, mit Schleimsäure isomer, und optisch inactiv sind und amorphe Salze (z. B.  $C_6H_8O_8Cu + 2$  resp. 3 aq) bilden. Beide Ester setzen sich mit alkoholischem Ammoniak zu Schleimsäureamid um, welches mit dem aus Schleimsäureester erhältlichen identisch ist. Mit Benzylamin wird aus dem  $\beta$ -Ester (nicht aus dem  $\alpha$ -Ester) der Tetracetylschleimsäurebenzylamidoester,  $C_7H_7NH.CO.(CHO C_2H_3O)_4CO_2C_2H_5$  vom Schmp. 182—184° gebildet. — Durch Benzoylchlorid wird Schleimsäureester in den in Alkohol leicht löslichen Tetrabenzoyl ester vom Schmp. 124° und in den schwer löslichen Dibenzoyl ester vom Schmp. 172° (174°) verwandelt. Schleimsäure geht durch Essigsäureanhydrid und Chlorzink (Maquenne) oder Schwefelsäure (Skraup) in Tetracetylschleimsäure über, welche mit 2  $H_2O$  resp. 2  $C_2H_5OH$  krystallisirt und gegen 243° (nicht 266°, Maquenne) schmilzt. Gabriel.

**Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester**, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 14, 491 bis 500). Durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester soll nach Mulder und Wellemann (*Rec. trav. chim.* 1888, 334; *diese Berichte* 22, Ref. 295) Aethoxymaleinsäureester, nach dem Verf. (*diese Berichte* 21, Ref. 658) Acetylendicarbonsäureester und nach Michael und Maisch (*ebend.* 25, Ref. 855) Diäthoxymaleinsäureester sich bilden. Verf. hat bei Wiederholung der Versuche gefunden, dass ein Gemisch von Acetylendicarbonsäureester und Aethoxymaleinsäureester entsteht. Die aus letzterem abgeschiedene Aethoxymaleinsäure bildet Nadeln vom Schmp. 144—147°. Gabriel.

**Ueber das Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen**, von Z. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 14, 501—504). Verf. hält seine Angabe, beim Erhitzen trockener Maleinsäure bilde sich inactive Aepfelsäure, gegen Tanatar (*Lieb. Ann.* 273, 32; *diese Berichte* 26, Ref. 47) aufrecht. Die Behauptung Tanatars, dass Maleinsäure bei höheren Temperaturen (190°) stets völlig in Fumarsäure übergehe, ohne dass Aepfelsäure sich nachweisen lasse, ist gleichfalls unrichtig. Gabriel.

**Ueber Ringketone**, von J. Wislicenus (*Lieb. Ann.* 275, 309—382). In der Einleitung (S. 309—311) zu den folgenden Abhandlungen, welche theilweise schon vor einiger Zeit anderweitig publicirt worden sind und von dem Ketopentamethen und verwandten Körpern handeln, weist Verf. auf die inzwischen erschienenen Arbeiten von Zelinski, Semmler, v. Baeyer und Markownikoff (*diese Berichte* 25, 4001, 3517; 26, 231; 23, Ref. 282) hin, welche auf ähnlichen Wegen zu Ringketonen bzw. deren Derivaten gelangt sind.

**I. Adipinketon**, von W. Hentzschel und J. Wislicenus, S. 312—317. Adipinketon (Ketopenten), 
$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > CO,$$
 wird

durch Destillation des trocknen adipinsäuren Calciums als eine bei 130—130.5° (corr.) siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit von  $d_{40}^{21.5^{\circ}} = 0.9416$  gewonnen, welche sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Aether löst, eine Natriumbisulfítverbindung in Blättchen liefert, ein Oxim,  $C_5H_8NOH$ , (Prismen vom Schmp. 56.5°, Sdp. 120—121° [45 mm], resp. 196—196.5° [756 mm]) giebt und durch Salpetersäure zu Glutarsäure und anscheinend etwas Bernsteinsäure oxydirt wird. Das glutarsäure Baryum muss übrigens die Formel  $5 C_5H_6BaO_6 + 25 H_2O$  besitzen, da es bei 100° nur  $\frac{24}{25}$  des Krystallwassers und erst oberhalb 140° den Rest ( $\frac{1}{25}$ ) entlässt. — Als Nebenproduct tritt bei der Darstellung des Adipinketons eine Verbindung  $C_{10}H_{14}O$  vom Sdp. 139—141° (30 mm) auf, welche vermuthlich aus 2 Mol. Adipinketon unter Austritt von 1 Mol. Wasser hervorgegangen ist.

**II. Adipinketon aus Holzölen**, von W. Hentzschel, S. 318 bis 322. Verf. hat in dem von Claisen (*diese Berichte* 8, 1258) und von Pinner (*ebend.* 15, 594) aus den Holzölen gewonnenen, ketonartigen Körper (Sdp. 129—131°) Adipinketon vermuthet, und es ist ihm in der That gelungen, dasselbe durch die Natriumbisulfítverbindung (s. vorang. Abhandlung) zu isoliren. Der Gehalt der rohen Holzöle an Adipinketon scheint zu schwanken: meist wurden 3—4, einmal 7.5 pCt. gewonnen.

**III. Pentamethenylalkohol und seine Derivate**, von J. Wislicenus und W. Hentzschel, S. 322—330. Pentamethenylalkohol,  $CH_2 \cdot CH_2$   
 $\dot{C}H_2 \cdot CH_2 > CH \cdot OH$ , wird durch Reduction einer wässrig-ätherischen Lösung des Adipinketons mittels Natrium erhalten, siedet bei 139°, hat  $d_{40}^{21.5^{\circ}} = 0.9395$ , löst sich sehr wenig in Wasser, riecht ähnlich dem Amylalkohol, wird durch Salpetersäure zu Glutarsäure und wenig Bernsteinsäure oxydirt und wird durch Jod- resp. Bromwasserstoffgas verwandelt in Pentamethenyljodür,  $C_5H_9J$ , (Sdp. 166—167° bei 754 mm;  $d_{40}^{22^{\circ}} = 1.6945$ ) resp. Pentamethenylbromür,  $C_5H_9Br$ , vom Sdp. 136—138° und  $d_{40} = 1.3720$ . Pentamethenylamin,  $C_5H_9 \cdot NH_2$ , wird durch Reduction des Oxims  $C_5H_8NOH$  (s. oben Abhdlg. I) mittels Natrium als dicke, fischartig riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 106—108° erhalten, welches krystallisirte Salze (Chlorhydrat, Chloroplatinat, Sulfat) liefert. Pentamethen,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , erhält man aus Pentamethenyljodür, Zink und Salzsäure als Oel vom Sdp. 50 $\frac{1}{4}$ —50 $\frac{3}{4}$ °, und  $d_{40}^{20.5^{\circ}} = 0.7506$ , der Brechungsindex ist 1.4039, mithin ist  $[n^2 - 1 / (n^2 + 2) d] M = 22.799$ ; d. i. nahezu die für die geschlossene

Kette berechnete Atomrefraction (22.80), während die offene, unge-sättigte Kette 24.58 verlangt.

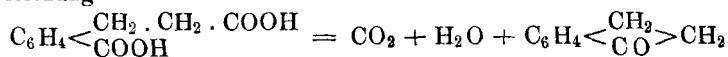
**IV. Das Pentamethenylen und sein Dibromür, von C. Gärtner,**

S. 331—332. Der genannte Kohlenwasserstoff,  $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{matrix}$ , vom Sdp.  $45^\circ$ , entsteht, wenn man Pentamethenyljodid mit 1.5 Mol. Aetz-kali in 20procentiger alkoholischer Lösung 6 Stunden lang kocht; das daraus (in Schwefelkohlenstofflösung) dargestellte Dibromid,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$ , siedet wesentlich bei  $105-105.5^\circ$  und 45 mm Druck.

**V. Pentamethencarbonsäuren, von C. Gärtner, S. 333—341.**

$\alpha$ -Oxypentamethencarbonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})\text{COOH}$ , wird erhalten, indem man an Ketopentamethen Blausäure anlagert und das entstandene Cyanhydrin verseift; die neue Säure krystallisirt in Nadelchen aus heissem Wasser, schmilzt bei  $103^\circ$  und giebt die Salze  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Nadelwarzen),  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$  (Schüppchen),  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  (Schüppchen). — Pentamethencarbon-säure,  $\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , gewinnt man durch Verseifen mit Salzsäure aus dem Pentamethencyanür,  $\text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{CN}$ , welches aus dem Jodid, Alkohol und Cyankalium bei  $200^\circ$  hergestellt wird und bei  $170-171^\circ$  siedet; die neue Säure riecht schweissartig, siedet bei  $214-215^\circ$ , schmilzt zwischen  $-3$  bis  $-4^\circ$  und giebt die krystallisirten Salze  $\text{A}_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{A}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{AAg}$ . Dieselbe Carbonsäure wird erhalten, wenn man die Oxypentamethencarbonsäure mit Jodwasser-stoffsäure ( $d = 1.70$ ) und Phosphor auf  $190-195^\circ$  erhitzt und das entstandene jodhaltige Oel mit Wasser und Natriumamalgam behandelt. Als die Oxysäure mit Jodwasserstoff und Phosphor nur auf  $150^\circ$  er-hitzt war, hatte sich ein mit Dampf flüchtiger, bei  $120^\circ$  schmelzender, saurer Körper,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , (aus Wasser in Prismen) gebildet, welcher aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte.

**VI. Das  $\alpha$ -Hydrindon und einige seiner Derivate, von A. König, S. 341—351.** Durch trockene Destillation der Hydro-zimmt-*o*-carbonsäure (weniger gut ihres Kalksalzes) wird nach der Gleichung



$\alpha$ -Hydrindon erhalten (vergl. auch Gabriel und Hausmann, *diese Berichte* 22, 2017, 2019); es schmilzt bei  $40-41^\circ$ , siedet bei  $241-242^\circ$  (739 mm), hat  $d = 1.099$ , liefert ein Oxim (Schmp.  $144-144.5^\circ$ ) ein Hydrazon (Schmp.  $130-131^\circ$ ), wird durch Salpeter-säure zu Phtalsäure oxydirt, durch Chlor (in Eisessiglösung) in ein Dichlor- $\alpha$ -hydrindon,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ , vom Schmp.  $74-74.5^\circ$  und schliesslich in Zincke's Tetrachlorhydrindon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$ , vom Schmp.  $104.5-105.5$  übergeführt. — Das Oxim lässt sich in alkoholischer, schwach sauer erhaltener Lösung reduciren zu Amido-



hydrinden,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH \cdot NH_2 \end{cases}$ , einem anilinähnlich riechenden Oel vom Sdp.  $220.5^{\circ}$  (747 mm), welches krystallisirte Salze (Chlorhydrat, Schmp.  $208^{\circ}$ ; Sulfat, Schmp.  $256-257^{\circ}$  u. Zerf.) ergibt. Aus dem Chlorhydrat der Base und Natriumnitrit kann man  $\alpha$ -Oxyhydrinden,  $C_9H_{10}O$ , als eine mit Dampf flüchtige, naphtalinähnlich riechende Substanz vom Schmp.  $54-54.5^{\circ}$  gewinnen, welche bei etwa  $220^{\circ}$  unter beständiger Wasserabspaltung destillirt; das wiederholt und schliesslich über Chlorzink destillirte Product ging zwischen  $180-230^{\circ}$  über und ergab bei der Analyse Zahlen, die auffallenderweise besser auf Hydrinden als auf das erwartete Inden stimmten. — Aus  $\alpha$ -Hydrindon liess sich in wässrig-ätherischer Lösung durch Reduction mit Natrium ein Pinakon,  $(C_9H_8 \cdot OH)_2$  vom Schmp.  $104^{\circ}$  in geringer Menge gewinnen.

VII. Das  $\beta$ -Hydrindon und einige seiner Derivate, von H. Benedikt (S. 351—356; vgl. Ph. Schad, *diese Berichte* 26, 222). Das  $\beta$ -Hydrindon,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} > CO$ , wird durch Destillation des *o*-phenylendiessigsäuren Kalkes dargestellt, bildet farblose Nadeln vom Schmp.  $61^{\circ}$ , siedet nicht unzersetzt bei  $220-225^{\circ}$ , ist mit Dampf flüchtig, fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol etc. löslich, verwandelt sich an der Luft in eine braune, zähe Masse, wird durch Salpetersäure zu Phtalsäure und durch Chamäleon intermediär zu *o*-Homophtalsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , oxydirt und liefert ein Oxim,  $C_9H_9NO$ , welches aus Chloroform in Schüppchen vom Schmp.  $155^{\circ}$  anschießt und sich durch Natriumamalgam (in Eisessig) zu  $\beta$ -Amidohydrinden reduciren lässt, dessen Platinsalz als krystallinische Fällung erhalten wurde.

VIII. Ueber die Constitution des Suberons und über die Ringketone der Pimelinsäure und Azelaensäure, von H. Mager (S. 356—366). Verf. weist nach, dass die durch Oxydation des Suberons erhältliche Pimelinsäure vom Schmp.  $102^{\circ}$  identisch ist mit der nach Perkin (*diese Berichte* 18, 3249) aus Malonester und Trimethylenbromid hergestellten Pimelinsäure,  $CO_2H(CH_2)_5CO_2H$ ; es besteht jetzt kein Zweifel mehr, dass Suberon die Constitution  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} > CO$  (Ketoheptamethen) besitzt, und dass die Korksäure, aus deren Kalksalz dieses Ringketon bei der Destillation entsteht, Hexamethendicarbonsäure,  $(CH_2)_6(CO_2H)_2$ , ist. — Das Ringketon der Pimelinsäure, Ketoheptamethen,  $(CH_2)_5CO$ , entsteht bei der Destillation des pimelinsäuren Kalkes,  $C_7H_{10}CaO_4$ , in einer Ausbeute von ca. 32 pCt. der Theorie; es siedet zwischen  $152-155^{\circ}$ , riecht pfefferminzähnlich, giebt eine Natriumbisulfidverbindung in

Blättchen und wird durch Salpetersäure zu Adipinsäure oxydirt. — Azelaïnketon,  $C_8H_{14}O$ , ein pfefferminzähnlich riechendes Oel vom Sdp.  $90-91^\circ$  bei 23 mm, entstand in geringer Menge neben wenig Heptan bei der Destillation des azelaïnsauren Kalkes, wurde durch die krystallisirte Natriumbisulfitverbindung gereinigt und mit Salpetersäure zu einer gegen  $100^\circ$  schmelzenden Säure,  $C_8H_{14}O_5$  (Oxykorksäure?) oxydirt.

**IX. Ueber neue Holzölbestandtheile**, von E. Looft (S. 366 bis 382). Verf. hat die oberhalb  $100^\circ$  siedenden Antheile des Holztheeröls untersucht, in der Fraction  $120-140^\circ$  Adipinketon (s. oben Abhdlg. II), *i*-Amylalkohol und Pyridin gewonnen und aus dem Antheil  $160-180^\circ$  das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen,  $CH_2 \cdot CO \setminus C \cdot CH_3$ , mit Hülfe seines Oxims,  $C_6H_8:NOH$  (Tafeln  $CH_2 \cdot CH$  vom Schmp.  $128^\circ$ ), isolirt. Letzteres Keton,  $C_6H_8O$ , siedet bei  $157^\circ$ , riecht gewürzhaft, hat  $d_{16}^{20} = 0.98075$ , den Brechungscoefficienten 1.4762 bei  $15^\circ$  und wird durch Salpetersäure glatt zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt (Constitutionsnachweis). Mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt liefert das Keton unter freiwilliger Erwärmung einen schimmernden, blättrigen Krystallbrei, der aber nach kurzer Zeit unter abermaliger Selbsterwärmung wieder verschwindet: aus der Lösung kann jetzt durch Einengen und Umkrystallisiren aus Alkohol ein Salz,  $C_{12}H_{18}Na_2S_2O_8 + H_2O$  (Säulen) gewonnen werden, und aus diesem lassen sich die krystallisirten Salze  $C_{12}H_{18}BaS_2O_8 + 3 H_2O$  und  $C_{12}H_{18}Ag_2S_2O_8$  bereiten; die Frage nach der Constitution der vorliegenden Sulfosäure bleibt noch unentschieden. Gabriel.

**Ueber sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens**, von C. Graebe und E. Gfeller (*Lieb. Ann.* 276, 1—20). Zur Ergänzung der kurzen Notiz in *diesen Berichten* 25, 653 sei aus der vorliegenden ausführlichen Mittheilung Folgendes nachgetragen. Aus dem Acenaphtenchinon,  $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$ , wurden dargestellt: 1) mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung,  $C_{12}H_6O_2 + NaHSO_3 + 2aq$ ; 2) mit Ammoniaklösung bei  $100^\circ$  ein rother, noch nicht bei  $300^\circ$  schmelzender Körper,  $C_{24}H_{12}N_2O$ ; 3) mit salzsaurem Hydroxylamin ein Dioxim,  $C_{10}H_{16}(C:NOH)_2$ , Kryställchen vom Schmp.  $222^\circ$  und Zerfall; 4) mit Phenylhydrazin ein Mono- resp. Dihydrazon vom Schmp.  $179^\circ$  resp.  $219^\circ$  in orange resp. dunkelgelb gefärbten Nadelchen; 5) mit Bisessig und Zinkstanz: Acenaphtenon,  $C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}$ , in farblosen Blättchen vom Schmp.  $121^\circ$ , welches ein Oxim in Blättchen vom Schmp.  $175^\circ$  liefert; 6) durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor bei  $120^\circ$  das Bisacenaphtylidendion,

$C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} C \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{---} \begin{smallmatrix} C \\ \text{OC} \end{smallmatrix} > C_{10}H_6$ , d. i. das Diketon, welches auch bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens (l. c.) sich bildet. Das Diketon liefert ein Dibromür,  $C_{24}H_{12}O_2Br_2$ , in gelblichen Blättchen vom Schmp.  $237^{\circ}$  und ein Hydrazon,  $C_{30}H_{18}N_2O$ , als braunrothes, krystallinisches Pulver vom Schmp.  $105-110^{\circ}$ . — Die Naphtalaldehydsäure (Oxynaphtalid) schmilzt bei  $167-168^{\circ}$  (nicht  $172^{\circ}$ ; vgl. l. c.), liefert ein Acetylproduct vom Schmp.  $140^{\circ}$ , ein Hydrazon,  $C_{24}H_{20}N_4O$ , in gelblichen Nadelchen vom Schmp.  $213^{\circ}$  und giebt mit 1 resp. 2 Mol. Hydroxylamin ein Oxim,  $C_{12}H_7O_2N$  (Nadelchen vom Schmp.  $257^{\circ}$ ) resp. eine Verbindung,  $C_{12}H_{10}O_3N_2$ , in Nadelchen, welche unter Verpuffungen bei  $214^{\circ}$  schmelzen. Gabriel.

**Ueber Oxyderivate des Anthrachinolinchinons**, von C. Graebe und A. Philips (*Lieb. Ann.* 276, 21—35). Oxyanthrachinolin-

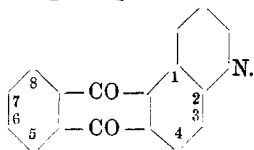
chinon,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6H(OH) < \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{N} : \dot{\text{C}}\text{H} \end{smallmatrix} >$  wird aus dem Amid des

Alizarinblaus (Amidooxyanthrachinolinchinon) durch Behandlung mit Schwefelsäure, Natriumnitrit und Alkohol bereitet, ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol löslich, bildet ziegelrothe Prismen vom Schmp.  $208^{\circ}$ , löst sich in Alkali mit violetter, in Vitriolöl mit gelbbrauner Farbe, liefert ein Benzoylderivat  $C_{24}H_{13}NO_4$  in braunen Kryställchen vom Schmp. ca.  $175^{\circ}$  und enthält, da Alizarinblau = 3.4. Oxyanthrachinolinchinon, das Hydroxyl in Stellung 3 oder 4<sup>1)</sup>. — Trioxyanthrachinolinchinon (Oxyalizarinblau) (vergl. Schmidt & Gattermann, *diese Berichte* 25, Ref. 12), krystallisirt aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Blättchen, löst sich in Alkali mit blauer und in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; da die Sulfosäure dieser Trioxyverbindung, das Alizarin grün, durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure in Tetraoxyanthrachinolinchinon oder dessen Sulfosäure übergeht, so muss das 3te Hydroxyl bei 5 oder 8 stehen: es liegt also ein 3.4.5. oder 3.4.8. Trioxyderivat vor. Tetraoxyanthrachinolinchinon,

$C_6H_2(OH)_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C_6(OH)_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{N} : \dot{\text{C}}\text{H} \end{smallmatrix} >$  (Dioxyalizarinblau) ist im

technischen Alizarin grün und Alizarinindigblau in geringer Menge enthalten; es ist identisch mit dem Körper, welchen Schmidt und Gattermann aus Chinalizarin durch Nitriren und Ueberführen des

1) Die Stellungenbezeichnung erfolgt nach Maassgabe des Schemas:

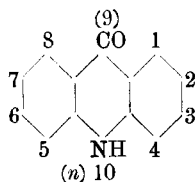
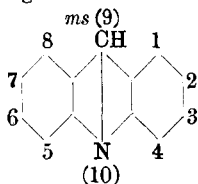


Nitroproductes in das entsprechende Chinolinderivat erhalten haben, und somit ein 3.4.5.8. Tetroxyderivat; es wird von Alkalien sowie von Vitriolöl mit blauer Farbe gelöst. — Pentaoxyanthrachinolin-chinon bildet den in Nitrobenzol löslichen Antheil des Alizarinindigblaus und dürfte, da sich unter den Zwischenproducten das 3.4.5.8. Tetroxyderivat befindet, die Constitution 3.4.5.6.8 oder 3.4.5.7.8 besitzen; es bildet eine indigoblaue Krystallmasse, löst sich in Alkali, sowie in Vitriolöl mit blauer Farbe und giebt ein Pentabenzoylderivat in rothbraunen Flocken vom Schmp. 175°. — In Uebereinstimmung mit Schmidt und Gattermann haben Verf. gefunden, dass im Alizarinblaugrün eine Monosulfosäure des Oxyalizarinblaus enthalten ist; eine isomere Säure bildet — neben wechselnden Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon — den Hauptbestandtheil des Alizaringrüns. Das Alizarinindigblau besteht aus Penta- und Tetraoxyanthrachinolinchinon und einer Sulfosäure des letzteren. Die Oxydation von aschefreiem Alizarinindigblau mit Salpetersäure ergab 40—43 pCt. (berechnet 49 pCt.) Chinolinsäure, ist also die bequemste Darstellungsmethode dieser Säure.

Gabriel.

Ueber Acridon<sup>1)</sup>, von C. Graebe und K. Lagodzinski (*Lieb. Ann.* 276, 35—53). Amidophenylanthranilsäure, (CO<sub>2</sub>H: NH<sub>2</sub>: NH C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = 1:3:6) wurde aus der entsprechenden Nitrosäure (Schöpf, *diese Berichte* 23, 3441) durch Reduction in Krystallen vom Schmp. 233—234° (unter Zerf.) dargestellt und durch Eliminirung der Amidogruppe in Phenylanthranilsäure vom Schmp. 181° verwandelt. Letztere geht durch Schwefelsäure bei 100° in Acridon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} > \text{C}\_6\text{H}\_4 \text{ über (*diese Berichte* 25, 1733), welches in gelben Nadeln sublimirt, bei 354° schmilzt und destillirbar ist. Das Acridon liefert mit gepulvertem Kali, etwas Alkohol und Jodmethyl auf 160 bis 170° erhitzt das Decker'sche *n*-Methylacridon vom Schmp. 203°<sub>5</sub>, auf analogem Wege mit Jodäthyl etc., das *n*-Aethylacridon in grünlichgelben Prismen vom Schmp. 159° und mit Pentachlorphosphor bei 120—130°, das *ms*-Chloracridin, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>ClN in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 119°. Das Chloracridin geht durch Kochen mit Wasser grösserentheils in Acridin zurück, und liefert ein Pikrat in

<sup>1)</sup> Die Stellung der Substituenten im Acridin und Acridon wird durch Zahlen nach folgendem Schema ausgedrückt:



Blättchen vom Schmp. über 330°. Die Oxydation des Acridins in eisessigsaurer Lösung hatte nach Graebe und Caro zu einem indifferenten Producte geführt. Bei Wiederholung dieser Versuche haben die Verf. gefunden, dass jedenfalls zunächst Acridon auftritt, aber grösstentheils weiter oxydirt wird zu Biacridonyl,  $\text{CO} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N} - \text{N} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{CO}$ , indem gleichzeitig reichlich Acridinsäure und Pyridincarbonensäuren auftreten. Die Oxydation wird zweckmässig mit Eisessig und Natriumbichromat ausgeführt. Das Biacridonyl,  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  bildet Krystalle vom Schmp. 251°, ist nicht in Alkali löslich und wird durch glühenden Zinkstaub zu Acridin, durch Natriumamalgam und Alkohol zu Hydroacridin reducirt. Gabriel.

**Ueber die Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoësäure**, von C. Graebe (*Lieb. Ann.* 276, 54—57). Verf. erhielt aus Anthranilsäure, als er den Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen Cl bei niedriger Temperatur (nach Maassgabe von H. Erdmann, *diese Berichte* 26, Ref. 40) vor sich gehen liess, eine Ausbeute, welche an roher o-Chlorbenzoësäure 97—98 pCt., an umkrystallisirter Säure 90 pCt. der Theorie betrug. Grössere Mengen der Säure stellen sich billiger durch Oxydation mit Chamäleon aus o-Chlortoluol dar, welches nach H. Erdmann aus o-Toluidin bereitet wird; die Menge der gewonnenen Säure beträgt etwa 80 pCt. vom Gewicht des o-Toluidins. — Lässt man Kupferbromür auf o-Diazobenzoësäure in der Kälte reagiren, so werden 90 pCt. rohe resp. 82 pCt. reine o-Brombenzoësäure gewonnen, während in der Wärme nach Sandmeyer nur 65 pCt. der Theorie entstehen. Gabriel

**XXXV. Ueber den Penta-Erythrit (Tetramethylolmethan)**, von P. Rave und B. Tollens [2. Abhdlg.] (*Lieb. Ann.* 276, 58 bis 69). Bei der Bildung des Pentaerythrits,  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$  (vgl. *diese Berichte* 24, Ref. 858), aus Formaldehyd und Acetaldehyd treten verschiedene Nebenproducte auf, von denen Verf. bisher nur Ameisensäure und Essigsäure isolirt haben. — Derivate des Pentaerythrits: 1) das Tetrabenzoat,  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4$ , krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 99—101°; 2) das Tri- und Tetrabromhydrin werden mittels Phosphortribromids bei 150° erhalten: ersteres  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_3(\text{OH})$  vom Schmp. 60° ist leichter löslich als das Tetrabromhydrin, welches aus heissem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 154—156° anschießt. — Bei der Oxydation des Pentaerythrits mit concentrirter resp. verdünnter Salpetersäure haben Verf. die Bildung von Glycolsäure resp. aldehydartigen Zwischenproducten beobachtet: sie erhielten, wie Tollens und Wigand (l. c.), eine gallertig-flockige Substanz, welche wasserstoffärmer als Pentaerythrit war ( $\text{C} = 44.29, 44.67$ ;  $\text{H} = 6.25, 6.74$ ), und gewannen, als sie die in der Wärme bereitete, salpetersaure Lösung des Penta-

erythrits mit Phenylhydrazin versetzten, zunächst ein Harz, dann hellere Flocken von  $C_{16}H_8N_4O$  (Schmp. ca.  $108^\circ$ ), welche also als Dihydrizon des Aldehyds der Diglycolsäure,  $(COH.CH_2)_2O$ , erscheinen. — Die Reduction des Pentaerythrit-Tribromhydrins (s. oben) mit Zink und Eisessig ergab statt des erwarteten Tissier'schen Amylalkohols,  $(CH_3)_3.C.CH_2OH$  (*diese Berichte* 24, Ref. 556) einen um  $H_2$  ärmeren, ungesättigten Alkohol,  $C_5H_9OH$ , vom Schmp.  $120 - 128^\circ$ . Ebenso wenig führte die Reduction des Pentaerythritrijodhydrins (aus Alkohol in Rhombentafeln) zum Ziel.

Gabriel.

**XXXIV. Ueber ein Lacton aus Formaldehyd und Lävulinsäure (Anhydro-5,5,5,3,3-pentamethylol-4-Hydroxyvaleriansäurelacton)**, von P. Rave und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 276, 69 bis 75). Im Anschluss an die Darstellung des Pentaerythrits (s. vorangeh. Ref.) haben Verf. Lävulinsäure (50 g in 5 l Wasser) mit Formaldehyd (250 g, 40 proc.) unter Anwendung von Baryhydrat (200 g) condensirt, indem sie das Gemisch 2–3 Wochen lang unter häufigem Schütteln stehen liessen. Die von Schwefelsäure befreite Flüssigkeit gab eingedampft einen Syrup, aus welchem sich allmählich das in der Ueberschrift genannte Formaldehyd-Lävulinsäure-Lacton,  $C_{10}H_{16}O_6$ , d. i. wahrscheinlich  $C(CH_2OH)_3.CH(OH).C(CH_2OH)_2CH_2CO_2H - 2H_2O$ , in rhombischen, bitterschmeckenden Täfelchen vom Schmp.  $174 - 176^\circ$  abschied. Die Bildung der Substanz verläuft also, wie folgt:  $C_5H_8O_3 + 5CH_2O + H_2 = C_{10}H_{16}O_6 + 2H_2O$ . Sie zeigt weder Aldehyd- noch Keton- noch Säurenatur, bildet mit 1 NaOH ein Salz der Säure  $C_{10}H_{18}O_7$ , welche, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, in das Lacton zurückgeht. Das Triacetyl derivat des Lactons,  $C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O_2)_2$ , krystallisirt aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp.  $161^\circ$ .

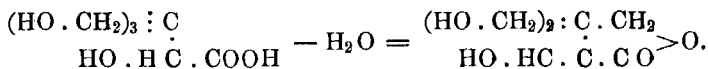
Gabriel.

**XXXVI. Ueber das Pentaglycerin (Methyl-trimethylolmethan)**, von H. Hosaeus (*Lieb. Ann.* 276, 75–79). Im Anschluss an die vorangehend referirten Untersuchungen hat Verf. Formaldehyd mit Propionaldehyd resp. Brenztraubensäure (vgl. das folg. Ref.) in Wechselwirkung gebracht und dabei das erwartete Resultat erhalten. Als er 20 g Propionaldehyd und 80 g 40 proc. Formaldehyd in 900 g Wasser mit 50 g in 200 Th. Wasser gelöschtem Kalk auf dem kochenden Wasserbade erwärmte, dann den Kalk mit Oxalsäure entfernte, das Filtrat zum Syrup verdampfte und letzteren in Alkohol löste, bildeten sich beim Verdunsten des Alkohols sublimirbare Nadeln von Pentaglycerin,  $CH_3.C(CH_2OH)_3$ , (Schmp.  $199^\circ$ ), dessen Bildung der Gleichung  $C_3H_6O + 2CH_2O + H_2 = C_5H_{12}O_3$  entspricht. Der Körper liefert ein Triacetat,  $C_{11}H_{18}O_6$ , als dicke, im Vacuum bei  $165^\circ$  siedende Flüssigkeit, und

ein Tribenzoat,  $C_{26}H_{24}O_6$  (Nadeln) und giebt, wie zu erwarten, bei der Oxydation-Essigsäure.

Gabriel.

**XXXVII. Ueber die Synthese des Formaldehyd-Brenztraubensäurelactons (3, 3, 3-Trimethylol-2-milchsäurelacton),** von H. Hosaeus (*Lieb. Ann.* 276, 79—82). Wird ein Gemisch von 27 g Brenztraubensäure, 90 g 40 proc. Formaldehyd, 1200 g Wasser und 70 g in 250 g Wasser gelöschtem Kalk ca. 20 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und dann nach dem im vorangehenden Ref. beschriebenen Verfahren weiter behandelt, so entsteht nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges ein Syrup, der krystallinisch erstarrt. Die farblosen Krystalle sind das Brenztraubensäureformaldehydlacton,  $C_6H_{10}O_5$ ; es bildet Nadeln vom Schmp.  $184^{\circ}$ , ist leicht in Wasser löslich, liefert mit Natriumhydrat eine Lösung des Salzes  $C_6H_{11}NaO_6$ , aus welcher das Kalksalz  $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$  als mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag gewonnen werden kann. Die Constitution des Lactons ist:



Gabriel.

**XXXVIII. Schlussbemerkungen,** von B. Tollens (*Lieb. Ann.* 276, 82—83). Nach den bis jetzt (vgl. die vorangeh. Referate) ausgeführten Synthesen mit Formaldehyd scheint es erwiesen, dass Formaldehyd mit Aldehyden oder ketonartigen Stoffen bei Gegenwart von Kalk (Baryt) und Wasser derart reagirt, dass die Gruppen COH oder CO die neben ihnen vorhandenen, nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome veranlassen, ihre Wasserstoffatome gegen  $CH_2OH$  auszutauschen, indem H des Kohlenwasserstoffs und ein OH des Formaldehyds, welcher  $CH_2(OH)_2$  geschrieben werden möge,  $H_2O$  bilden und die Reste zusammentreten. Gleichzeitig werden die Gruppen COH resp. CO zu  $CH_2OH$  resp. CHOH reducirt durch den Formaldehyd, welcher dabei in Ameisensäure übergeht.

Gabriel.

**Ueber Hyoscin und Oscin,** von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 84—86). Das aus dem Hyoscinhydrojodid erhaltliche Goldsalz des Alkaloids besitzt nach dem Verf. nicht die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3AuCl_4H$  (Ladenburg, *diese Berichte* 25, 2388), sondern  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot AuCl_4H$ . — Berichtigend bemerkt Verf., dass Benzoyloscin (und ebenso dessen Goldsalz) nicht nach  $C_{15}H_{17}NO_4$  (*diese Berichte* 25, Ref. 784), sondern nach  $C_{15}N_{17}NO_3$  zusammengesetzt ist.

Gabriel

**Notiz über Tagetesblüthen,** von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 87—88). In der von Tagetes glandulifera, einer Argentinischen Composite, stammenden Korbblüthe, welche in Argentinien als Arzneimittel Verwendung findet, hat Verf. kein Alkaloid, dagegen bisher nur Essigsäurecerylester aufgefunden.

Gabriel.

**Ueber Cinchonin**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 88—124). Verf. hat Schwefelsäure und Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen auf Cinchonin einwirken lassen und die dabei auftretenden Isomeren untersucht. Cinchonindichlorhydrat,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot 2HCl$ , welches bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$   $[\alpha]_D = +206.1^\circ$  zeigt, geht in  $\alpha$ -Isocinchonin über, wenn man es in rauchender Salzsäure ( $d = 1.189$ ) 48 Stunden lang stehen lässt, dann die Lösung verdunstet, von dem ausgeschiedenen Dichlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak und Aether schüttelt, welcher das  $\alpha$ -Isocinchonin aufnimmt, während Pseudocinchonin sich abscheidet. Das  $\alpha$ -Isocinchonin (= Cinchonin nach Jungfleisch und Léger) krystallisirt wasserfrei in Prismen, schmilzt bei  $126^\circ$ , zeigt  $[\alpha]_D = +51.6^\circ$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$  in Alkohol, und giebt die Salze  $RHCl + 2H_2O$  resp.  $3H_2O$ ,  $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$ ,  $R_2HJ$  und  $R \cdot HSCN + H_2O$ . Die letztgenannte Base addirt, wenn sie mit rauchender Salzsäure auf  $140$ — $150^\circ$  erhitzt wird, zum Theil Chlorwasserstoff unter Bildung von Hydrochlor- $\alpha$ -Isocinchonin,  $C_{19}H_{23}ClN_2O$  (Schmp.  $172^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +67.6^\circ$  bei  $p = 3$ ,  $t = 15^\circ$  in Alkohol,  $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot H_2PtCl_6 + 3H_2O$ ), während sie grösserentheils in Hydrochlorapoisocinchonin übergeht. —  $\beta$ -Isocinchonin (= Cinchonigin nach Jungfleisch und Léger) entsteht, wenn eine Lösung von Cinchonin in Vitriolöl kurze Zeit auf  $60$ — $80^\circ$  erwärmt wird. — Apoisocinchonin entsteht, wenn man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Isocinchonin mit Salzsäure ( $d = 1.125$ ) 6 Stunden auf  $140$ — $150^\circ$  erhitzt; daneben treten etwas Hydrochlorapoisocinchonin und wenig Diapocinchonin auf. Apoisocinchonin bildet Nadeln vom Schmp.  $216^\circ$ , zeigt  $[\alpha]_D = +166.8^\circ$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$  in Alkohol, und liefert die Salze  $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$ ,  $R_2HJ$ ,  $R_2H_2SO_4 + 2H_2O$ . — Hydrochlorapoisocinchonin, (s. oben)  $C_{19}H_{23}N_2ClO$ , tritt in Nadeln vom Schmp.  $203^\circ$  auf, hat in Alkohol  $[\alpha]_D = +189.8^\circ$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$  und giebt die Salze  $RHCl + H_2O$ ,  $R_2HCl$ ,  $RH_2PtCl_6 + 2H_2O$ ,  $R_2HJ + H_2O$ ,  $R_2H_2SO_4 + 3H_2O$ . — Homocinchonin scheidet sich als neutrales Sulfat ab, wenn man 1 g Cinchoninsulfat mit 8 ccm 25proc. Schwefelsäure 6 Stunden auf  $140^\circ$  erhitzt und die erkaltete und verdünnte Lösung mit Ammoniak neutralisirt; die Base schmilzt bei  $251^\circ$ , zeigt  $[\alpha]_D = +208.9^\circ$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$  und liefert die Salze  $R_2H_2SO_4 + 2aq$ ,  $R \cdot HCl + 2aq$ ,  $R_2HCl$ ,  $RH_2PtCl_6 + 2aq$ . — Pseudocinchonin: Die weiter oben erwähnte Fällung dieser Base wird vom beigemengten Hydrochlorcinchonin durch Kochen mit Kali und Alkohol, und vom beigemengten Cinchonin durch Ueberführung in das (schwerer lösliche) Chlorhydrat der Pseudobase gereinigt, bildet Nadeln vom Schmp.  $252^\circ$ , hat in Chloroform-Alkohol  $[\alpha]_D = +198.4^\circ$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^\circ$  und bildet die Salze  $RHCl + 2aq$ ,  $R_2HCl$ ,  $RH_2PtCl_6 + 2aq$ ,  $R_2HJ$ ,  $R_2H_2SO_4 + 3aq$ . — Hydrochlorcinchonin,  $C_{19}H_{23}ClN_2O$ ,



entsteht neben Pseudocinchonin und  $\alpha$ -Isocinchonin aus Cinchoninchlorhydrat und rauchender Salzsäure bei  $85^{\circ}$ , schwieriger aus Homocinchonin oder Pseudocinchonin, bildet Nadeln vom Schmp.  $212^{\circ}$  und giebt die Salze  $R_2HCl$ ,  $RH_2PtCl_6 + 2aq$ ,  $R \cdot 2HJ + 1aq$ ,  $R_2H_2SO_4 + 2$  resp.  $3aq$ . — Hydrochlorapocinchonin entsteht, wie oben angegeben, ferner aus Hydrochlorcinchonin entweder durch rauchende Salzsäure bei  $140^{\circ}$  oder durch kaltes Vitriolöl und liefert das Salz  $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HJ + 1aq$ . — Hydrochlorcinchoninsulfosäure,  $C_{19}H_{23}ClN_2OSO_3$ , aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmp.  $227^{\circ}$ , wird beim Auflösen von Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin in Vitriolöl erhalten; Salze:  $RHCl + 3aq$ ,  $R_2H_2PtCl_6 + 2aq$ ,  $RHAuCl_4$ ,  $RHJ + 2\frac{1}{2}aq$ ,  $R_2H_2SO_4 + 8aq$ . — Apocinchonin schmilzt nicht bei  $209^{\circ}$ , sondern bei  $228^{\circ}$ , hat in Chloroform-Alkohol  $[\alpha]_D = +197,5^{\circ}$  bei  $p = 3$  und  $t = 15^{\circ}$ ; Salze:  $RHJ$ ,  $R_2H_2SO_4 + 3aq$ . — Isoapocinchonin entsteht, wenn man dichlorwasserstoffsäures Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin mit Wasser auf  $140^{\circ}$  erhitzt; es bildet Prismen vom Schmp.  $232$  bis  $234^{\circ}$  und zeigt in Alkohol  $[\alpha]_D = +186,2^{\circ}$  bei  $t = 15$  und  $p = 3$ ; Salze:  $RH_2PtCl_6 + 2aq$ ,  $R_2H_2SO_4 + 2aq$ . — Diapocinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , tritt als Nebenproduct bei der Darstellung von Apocinchonin auf und wird ausserdem (neben Apoisocinchonin) erhalten, wenn man  $\alpha$ -Isocinchonin 6 Stunden lang mit Salzsäure auf  $140$  bis  $150^{\circ}$  erhitzt, und kann auch hier am besten mittels reinen Aethers von seinem krystallisirbaren Begleiter, dem Apoisocinchonin, getrennt werden. — Dicinchonin (vgl. *diese Berichte* 18, Ref. 191) ist nicht  $C_{38}H_{44}N_4O_2$ , sondern  $C_{19}H_{22}N_2O$ . — In seinen Schlussbemerkungen hebt Verf. hervor, dass die Zahl der möglichen Isomeren (16) des Cinchonins durch die entsprechende Untersuchung nahezu erreicht worden ist, da 10 Alkaloide  $C_{19}H_{22}N_2O$ , nämlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Iso-, Apoiso-, Apo-, Isoapo-, Diapo-, Di-, Homo- und Pseudo-Cinchonin und Cinchonin erhalten worden sind; dazu kommt Cinchonin selbst, ferner Pum's  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cinchonin sowie das Cinchonidin und Cinchonin von Jungfleisch und Léger. Auf die weiteren Bemerkungen des Verf. und das Schema, aus welchem die wichtigsten Umwandlungen des Cinchonins ersichtlich sind, wird verwiesen.

Gabriel.

**Vorläufige Mittheilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 125—127). Im weiteren Verfolg seiner früheren Untersuchung (*diese Berichte* 21, Ref. 90) hat Verf. das Chinin, Cinchonidin und Conchinin (wie das Cinchonin, vgl. d. vorangeh. Ref.) mit rauchender Salzsäure bei  $85^{\circ}$  behandelt und folgende Resultate erhalten. 1) Aus salzsaurem Chinin: Das Hydrochlorchinin von Comstock und Königs (*diese Berichte* 20, 2510) und eine andere Base (Isochinin? Pseudochinin); 2) aus Cin

chonidin das Hydrochlorcinchonidin und eine noch nicht völlig chlorfrei erhaltene Base; 3) aus Conchinin: a) eine Base  $C_{20}H_{23}N_2ClO$ , aus welcher die Verbindungen  $R_2HCl$ ,  $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2)_2H_2SO_4 + 10 aq$ ,  $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2SO_3)_2H_2PtCl_6 + 3 aq$  und  $C_{20}H_{25}ClN_2O_2SO_3 \cdot HAuCl_4 + 1 aq$  hergestellt werden, b)  $\alpha$ -Isoconchinin,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2 aq$ , in Rhomboëdern (aus Aether, Pt-salz:  $RH_2PtCl_6 + 2 aq$ ), c)  $\beta$ -Isoconchinin, anscheinend nur amorph. Gabriel.

**Ueber Magnesium-Alkyle**, von H. Fleck (*Lieb. Ann.* 276, 129—147). Bei der Fortsetzung der von Löhr (*diese Berichte* 24, Ref. 35) begonnenen Untersuchung hat Verf. folgende Resultate erhalten. Jodäthyl reagirt nur schwierig mit Magnesium, dagegen rasch mit Magnesiumamalgam, wobei reichlich Magnesiumäthyl,  $Mg(C_2H_5)_2$ , entsteht, während Verbindungen, wie Magnesiumäthyljodid etc., sich anscheinend nicht bilden. Die Magnesiumverbindungen reagiren lebhafter als die Zinkverbindungen, mit denen sie übrigens einige Analogien zeigen. Magnesiumäthyl und Wasser geben Aethan. Aus Magnesiummethyl und Acetylchlorid wird Trimethylcarbinol, aber kein Aceton gebildet; dagegen entsteht aus Magnesiumäthyl und Acetylchlorid kein höheres Carbinol, sondern ein vom Trimethylcarbinol nicht zu unterscheidender Körper. Magnesiumamalgam und Jodbenzol setzen sich nicht zu Quecksilberdiphenyl oder Magnesiumdiphenyl, sondern zu Diphenyl und Jodmetall um. Wohl aber erhält man Magnesiumdiphenyl (eine weisse, an der Luft sich entzündende Masse), wenn Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver auf  $200^\circ$  erhitzt wird; das Magnesiumdiphenyl setzt sich mit Brom zu Brommagnesium und Brombenzol, mit Wasser zu Magnesiumhydrat und Benzol, mit Benzalchlorid zu Triphenylmethan, mit Phosphortrichlorid zu Diphenylphosphorchlorür um und wird bei langsamer Oxydation (unter Benzol) durch den Luftsauerstoff in das entsprechende Phenylat,  $Mg(OC_6H_5)_2$ , verwandelt. Gabriel.

**Ueber die Zersetzung der Aether durch Wasserstoffsäuren**, von W. Lippert (*Lieb. Ann.* 276, 148—199). Aus seinen Beobachtungen über die Zerlegung gemischter Aether mittels Jodwasserstoffes hat Silva (*diese Berichte* 8, 1352; 9, 852) folgende Regel abgeleitet: »Wenn Jodwasserstoff zwischen  $0-4^\circ$  auf einen gemischten Aether einwirkt, so ersetzt das Säurewasserstoffatom dasjenige alkoholische Radical, welches weniger reich an Kohlenstoff ist, und dieses getrennte Radical ersetzt das Wasserstoffatom der Säure«; es bildet sich also das Jodid des kohlenstoffärmeren und der Alkohol des kohlenstoffreicheren Radicals. Verf. hat diese Regel, die erst an verhältnissmässig wenig zahlreichen Fällen geprüft worden ist, ergänzt und erweitert, indem er eine grössere Anzahl von Aethern auf ihr Verhalten gegen trockene Halogenwasserstoffsäuren untersuchte; die Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

Angewandter Aether	Umsetzungsproducte	
	Halogenid	Alkohol
a) Einwerthige		
Aethylisopropyl- . . . . .	$C_2H_5J$	$(CH_3)_2CHOH$
Aethylisobutyl- . . . . .	$C_2H_5J$	$(CH_3)_2CHCH_2OH$
Allylpropyl- . . . . .	$C_3H_5J$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$
Allylisopropyl- . . . . .	$C_3H_5J$	$(CH_3)_2CHOH$
b) Einwerth., mit isomeren Radicalen		
Propylisopropyl- . . . . .	$(CH_3)_2CHJ$	$CH_3(CH_2)_2OH$
<i>n</i> -Butylisobutyl- . . . . .	$CH_3(CH_2)_3J$	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$
<i>n</i> -Butyl- <i>sec</i> -butyl- . . . . .	$CH_3(CH_2)_3J$	$(C_2H_5)(CH_3)CHOH$
<i>sec</i> -Butylisobutyl- . . . . .	$(C_2H_5)(CH_3)CHJ$	$(CH_3)_2CHCH_2OH$
c) Zweiwerthige		
Methylendimethyl- . . . . .	$2 CH_3J$	$HCOH$
Methylendiäthyl- . . . . .	$2 C_2H_5J$	»
Methylendipropyl- . . . . .	$2 C_3H_7J$	»
Methylendiamyl- . . . . .	$2 C_5H_{11}J$	»
Acetal . . . . .	$2 C_2H_5J$	$CH_3COH$
Dimethyläthylenglycol- . . . . .	$2 CH_3J$	$C_2H_4(OH)_2$
Diäthyläthylenglycol- . . . . .	$2 C_2H_5J$	»
Dipropyläthylenglycol- . . . . .	$2 C_3H_7J$	»
Di- <i>i</i> -butyläthylenglycol- . . . . .	$2 C_4H_9J$	»
d) Dreiwerthige		
Triäthylorthoameisensäure- . . . . .	$3 C_2H_5J$	$HCOOH$
Tripropylorthoameisensäure- . . . . .	$3 C_3H_7J$	»
Triäthylglycerin- . . . . .	$3 C_2H_5J$	$C_3H_5(OH)_3$

Hiernach wird der Silva'sche Satz, wie folgt, abgeändert: »Wird ein gemischter Aether durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloïd gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radicalen«. »Bei den 2- und 3werthigen Aethern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dass das Halogen sich stets mit den einwerthigen Radicalen verbindet.« »Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Aether ein, dessen Radicale mit einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radical, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoff ableiten lässt. Lassen sich beide Radicale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Structur besitzt.« Ausnahme macht der Propyl-*i*-propyläther). — In der Reihe der oben angeführten Aether sind die folgenden neu dargestellt: Propylallyläther (aus alkoholfreiem Natriumpropylalkoholat und Allyljodid), Sdp. 90—91°,  $d_0^\circ = 0.8004$ ,  $d_{20}^\circ = 0.787$ ; *i*-Propylallyläther, aus alkoholfreiem Natrium-*i*-propylalkoholat, Sdp. 82—83° (730 mm),  $d_0^\circ = 0.7905$ ,  $d_{20}^\circ \approx 0.7764$ ; ferner die Methyl- resp. Propyl- resp. *i*-Butyläthylenglycoläther, welche bezw. bei 82—83° (713 mm),

resp. 159—160° (724 mm) resp. 181° (733 mm) sieden und  $d_{0^{\circ}} = 0.8914$  resp. 0.8486 resp. 0.8349 sowie  $d_{20^{\circ}} = 0.8732$  resp. 0.8389 resp. 0.8245 zeigen. — Zur Charakteristik resp. Trennung der verschiedenen Alkyljodide bediente sich Verf. ihrer Verbindungen mit Pyridin: er beschreibt das Pyridinium-*n*-butyljodid als Nadeln (das zugehörige Platin- resp. Goldsalz schmilzt bei 205° resp. 111°), das Pyridinium-*i*-butyljodid als Nadelchen (das zugehörige Chlorid resp. Goldsalz schmilzt bei 220° resp. 139°) und Pyridinium-*sec*-butyljodid als Nadeln (das zugehörige Chlorid resp. Goldsalz schmelzen bei 191° resp. 129°). Mit *tert*-Butyljodid vereinigt sich Pyridin nicht.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Acetessigesters (II. Abhdlg.), von J. U. Nef (*Lieb. Ann.* 276, 200—245). Claisen (*diese Berichte* 25, 1760; *Journ. f. prakt. Chem.* 45, 580) hat nachgewiesen, dass das neutrale Hauptproduct, welches bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester entsteht, ein Mono- und nicht, wie Verf. es angenommen (*diese Berichte* 25, Ref. 21), ein Disubstitutionsproduct des Acetessigesters ist. Verf. hat deshalb das Studium der Reaction zwischen Säurechloriden und Acetessigestersalzen wieder aufgenommen. — Die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf Acetessigestersalze verläuft complicirter, als man früher glaubte; sie liefert 4 Körper: Acetessigester,  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxyisocrotonsäureester, Dibenzoylacetessigester und den bisher übersehenen  $\beta$ -Benzoyloxyisocrotonsäureester,  $C_6H_5CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ ; letzterer findet sich im neutralen Theil des Reactionsproductes und krystallisirt aus Aether in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 43°. — Der aus *Acetylchlorid* und Acetessigestersalzen erhaltene sog. Triacetyllessigester,  $(CH_3CO)_3CCO_2C_2H_5$  (loc. cit. 21), hat sich als  $\beta$ -Acetoxyisocrotonsäureester,  $(CH_3CO \cdot O)C(CH_3) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , erwiesen; er liefert mit Brom ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Bromacetessigester und kann auch aus Acetessigester und Essigsäureanhydrid bei 170—180° erhalten werden. — Der aus *Chlorkohlensäureester* und Natracetessigester erhaltene sogen. Acetylcarbintricarbonsäureester (loc. cit.) ist ein monosubstituirtes Acetessigester (s. Claisen, loc. cit.) und liefert mit Brom das  $\beta$ -Carbäthoxyisocrotonsäureester-Dibromid,  $C_2H_5 \cdot CO_2O \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$  (Oel). — Aus *Chlorkohlensäureester* und Natriumformyllessigester erhält man  $\beta$ -Carbäthoxyacrylsäureester,  $C_2H_5CO_2O \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , als Oel vom Sdp. 135° bei 25 mm Druck, welches ein ziemlich beständiges Dibromid vom Sdp. 156—157° (13 mm) liefert. — *Acetylchlorid* und Natroxalessigester,  $CO_2R \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2R$ , setzen sich um zu Acetoxyfumar-säureester,  $CH_3CO \cdot O \cdot C(CO_2C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$ , vom Sdp. 150° (18 mm), welcher mit Brom  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxyfumar-säureester (Sdp. 144—146 [13 mm]) ergiebt; neben dem Acetoxyfumar-säureester

tritt ein in Natronlauge lösliches Product auf, welches ein Gemisch von Oxalessigester und von  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxyfumarsäureester,  $C_2H_5CO_2 \cdot C(OH) : C(COCH_3)CO_2C_2H_5$  (Sdp. 134—136° [10 mm]) darstellt. Oxalessigester wird durch Phosphorpentachlorid in Chlorfumarsäureester übergeführt und (als Silbersalz) durch Jodäthyl in Aethoxyfumarsäureester,  $C_2H_5CO_2 \cdot C(O C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$  (Oel), verwandelt; letzterer bildet ein Dibromid, welches bei der Destillation im Vacuum  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthoxyfumarester (Sdp. 160° [17 mm]) und Bromvinylester (?) (Sdp. 145°) ergibt. Durch Verseifung des Aethoxyfumaresters wurde Oxyfumarsäure (= Oxalessigsäure) in Nadeln vom Schmp. 172° erhalten. — Silber- $\alpha$ -acetyl- $\beta$ -oxyisocrotensäureester,  $(AgO)C(CH_3) : C(COCH_3)CO_2C_2H_5$ , reagirt mit Jodäthyl, indem einestheils directe Ersetzung des Metalls durch Aethyl, anderentheils Addition von Jodäthyl unter Bildung von  $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(COCH_3)CO_2C_2H_5$  stattfindet. Verf. bemerkt zum Schlusse, dass den vorstehend mitgetheilten Versuchen zufolge der Acetessig- und Oxalessigester als Hydroxylverbindungen aufzufassen sind, dass in ihren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und dass bei der Einwirkung von Säurechloriden auf jene Salze gleichzeitig eine theilweise Ersetzung des Metalls und Addition mit darauffolgender Abspaltung von HCl und nicht von Chlormetall stattfindet (vergl. Abhdlg. I, *diese Berichte* 25, Ref. 18). — Auf die übrigen Schlussbemerkungen wird verwiesen.

Gabriel.

**Ueber Phenanthridon**, von C. Graebe und C. A. Wander (*Lieb. Ann.* 276, 245—253). 10 g Diphenaminsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ , wurden in 100 ccm 15procentiger Natronlauge mit 120 ccm Hypobromitlösung von 6 pCt. NaBrO versetzt, 15—30 Minuten auf 70—80° erwärmt, dann mit Schwefligsäure gesättigt und mit Schwefelsäureübersättigt: es fällt Phenanthridon,  $CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH$ , aus, welches in sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 293° anschiesst. fluorescirende Lösungen giebt (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 23), in alkoholischem Kali sich leichter als in Alkohol löst, und sehr beständig ist. Es wird durch Phosphorpentachlorid in *ms*-Chlorphenanthridin,  $CCl \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N$  (aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 116.5°), verwandelt, und giebt, wenn man es in Form seiner Kaliumverbindung mit Alkylhaloïden erhitzt, *n*-Alkylderivate: auf diesem Wege wurden *n*-Methyl- resp. *n*-Aethyl- resp. *n*-Benzylphenanthridon vom Schmp. 108.5° resp. 89° resp. 112.5° erhalten.

Gabriel.

**Ueber die Constitution des Benzols**, von A. Baeyer. **Achte Abhdlg.:** Ueber die Hexahydroisophtalsäure, von V. Villiger (*Lieb. Ann.* 276, 255—265). Im Anschluss an die Untersuchungen Baeyer's über die Reductionsproducte der Phtalsäure und Terephthal-

säure (vergl. Abhdlg. 1—7 in *diesen Berichten* 25, Ref. 623 u. s. w.) hat Verf. die Reductionsproducte der Isophtalsäure studirt. Er beschreibt zunächst die Darstellung dieser Säure, alsdann ihre Reduction mit Natriumamalgam, wobei offenbar ein Gemenge verschiedener Hydroisophtalsäuren erhalten wird. Letzteres wurde durch Bromwasserstoffsäure in das Hydrobromid verwandelt und dann mit Natriumamalgam weiter reducirt: es resultirte Hexahydroisophtalsäure, welche sich völlig identisch erwies mit der von Perkin (*diese Berichte* 25, Ref. 159—160) synthetisirten Säure. Gabriel.

**Ueber Alkyl- und Alkylderivate substituierter Cinchoninsäuren**, II. Abhdlg., von A. Claus (*Lieb. Ann.* 276, 266—267). Verf. theilt als Fortsetzung seiner Untersuchungen (*diese Berichte* 25, Ref. 778) die beiden folgenden Abhandlungen mit. Gabriel.

**Ueber Alkylderivate der Chininsäure**, von A. Claus und Fr. Stohr (*Lieb. Ann.* 276, 267—281). Chininsäure-Jodmethylat,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , schmilzt bei  $205^\circ$ , das entsprechende Chlormethylat resp. Sulfomethylat resp. Methylnitrat bei  $215^\circ$ , resp.  $245^\circ$  resp.  $192^\circ$ ; die genannten Halogenmethylate liefern mit feuchtem Silberoxyd Chininsäure-Methylbetaïn,  $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_9\text{H}_5 : \text{NCH}_3$ , in Nadeln vom Schmp.

$194^\circ$ , welches durch 1 Mol. HJ, HCl u. s. w. wieder in die oben genannten Methylate zurückgeht. Behandelt man dagegen die genannten Methylate (oder das genannte Betaïn) mit Kalilauge, so entsteht Methylen-*p*-methoxycinchinoxinsäure (Methylenchininoxinsäure),  $\text{CO}_2\text{H}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_9\text{H}_5 : \text{N} \text{---} \text{N} : \text{C}_9\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ ,  
 $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$

ein wasserunlösliches, gelbes Pulver, welches aus Alkohol in gelben, sublimirbaren Nadeln vom Schmp.  $282^\circ$  anschießt. (Silbersalz: grane Fällung). — Chininsäurebromäthylat resp. -brompropylat bilden gelbe Nadeln vom Schmp.  $210^\circ$  resp.  $192^\circ$ . Chininsäurebrombenzylat, gelbe Nadeln vom Schmp.  $149^\circ$ , lässt sich analog dem Methylat (s. o.) in Chininsäure-Benzylbetaïn,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (gelbliche Prismen vom Schmp.  $159^\circ$ ), resp. Benzyliden-*p*-methoxycinchinoxinsäure (Benzyliden-Chininoxinsäure,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2\text{O}$ ) (gelbe Nadeln vom Schmp.  $270^\circ$ ), verwandeln. Gabriel.

**Ueber Alkylderivate der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure**, von Ad. Claus und Br. Büttner (*Lieb. Ann.* 276, 282—295). Das Jodmethylat der genannten Säure bildet orangerothe Nadeln vom Schmp.  $182$ — $186^\circ$  (unter Zerfall), das Chlormethylat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{aq}$ , gelbliche Prismen vom Schmp.  $209$ — $210^\circ$  (unter Zerfall), das Sulfomethylat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + x\text{aq}$ , Tafeln oder Prismen. Aus dem Jodmethylat und feuchtem Silberoxyd entsteht  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäuremethylbetaïn,  $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3$ .

in Tafeln oder Prismen vom Schmp. 220—221° (unter Schäumen). Dies Betaïn giebt ein Chlorhydrat,  $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2H)NCH_3Cl + 2aq$ , und ein Jodmethylat,  $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2CH_3)NCH_3J$ , in rothen Nadelchen vom Schmp. 160—165° (unter Zerfall); Verf. nennen Jodmethylate, welche nach Art dieses letztgenannten zusammengesetzt sind, Alkyl-ester-Alkylate: einige derselben sind bereits als Derivate einzelner Carbonsäuren der Pyridinreihe (vergl. Hantzsch, *diese Berichte* 19, 32 ff.) aufgeführt.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele (25. Abhdlg.), von O. Wallach (*Lieb. Ann.* 276, 296—327).

I. Ueber isomere Menthylamine. Mitbearbeitet von M. Kuthe. (S. 296—314). Zur Ergänzung der von den Verf. in *diesen Berichten* 25, 3313 gemachten Angaben sei Folgendes nachgetragen:

	L-Menthylamin	R-Menthylamin
Bromhydrat . . . . .	Zerf. über 200°	Schmp. 224° u. Zerf.
Jodhydrat . . . . .	ebenso	» 270° » »
Butyrylderivat . . . . .	Schmp. 80°	» 106°
Benzylidenm. . . . .	Schmp. 69—70°	» 42—43°
<i>o</i> -Oxybenzylidenm. . . . .	» 56—57°	» 96—97°
Allyl-m.-sulfoharnstoff . . . . .	flüssig	» 110°

II. Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und der Menthylamin-Reihe. Bearbeitet von A. Binz (S. 315—327). Verf. wollte ermitteln, ob analoge Verbindungen, welche sich um eine gleiche Differenz unterscheiden, auch regelmässige Aenderung im Drehvermögen aufweisen: der Versuch zeigte, dass dies nicht der Fall ist. Ferner wurde dargethan, dass durch die Einführung stellungsisomerer Radicale (z. B. *o*- resp. *p*-Oxybenzyliden) das Drehvermögen nicht in gleichem, sondern in verschiedenem Grade verändert wird; somit ist Guye's Annahme (*Arch. sci. phys. nat.* 1891, 97), die Aenderung des Drehvermögens sei eine Function des Mol.-Gewichts der eingeführten Gruppen, nicht zutreffend. Nachstehend folgen die Resultate der ausgeführten Messungen:

Fenchylamin-derivate (in Chloroformlösung)	Schmp.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Base . . . . .	—	— 24.89	— 38.00
Formylf. . . . .	114	— 36.56	— 66.04
Acetyl f. . . . .	99	— 46.62	— 90.73
Propionylf. . . . .	123	— 53.16	— 110.88
Butyrylf. . . . .	77.5	— 53.11	— 118.19
Benzylidenf. . . . .	42	+ 73.14	+ 175.90
<i>o</i> -Oxybenzylidenf. . . . .	94	+ 66.59	+ 170.77
<i>p</i> - » . . . . .	175	+ 72.00	+ 184.65
<i>o</i> -Methoxybenzylidenf. . . . .	56	+ 59.20	+ 160.09
<i>p</i> - » . . . . .	55	+ 78.05	+ 211.07

Menthylaminderivate in $\text{CHCl}_3$	$[\alpha]_D$	Diff.	$[\text{M}]_D$	Diff.
1. L-Formylm. . . . .	- 83.37	} 1.56	- 152.27	} 8.57
2. L-Acetylm. . . . .	- 81.81		- 160.84	
3. L-Propionylm. . . . .	- 76.53	} 5.28	- 161.15	} 0.31
4. L-Butyrylm. . . . .	- 72.10	} 4.43	- 161.90	} 0.75
5. R-Formylm. . . . .	+ 54.03	} 3.46	+ 98.68	} 0.74
6. R-Acetylm. . . . .	+ 50.57		+ 99.42	
7. R-Propionylm. . . . .	+ 45.14	} 5.43	+ 95.05	} 4.37
8. R-Butyrylm. . . . .	+ 40.59	} 4.55	+ 91.14	} 3.91

Bemerkenswerth sind die annähernd regelmässigen Differenzen zwischen den specifischen Drehvermögen  $[\alpha]_D$  je zweier analoger Verbindungen: man hat nämlich zwischen 1 und 5, 2 und 6, 3 und 7, 4 und 8 die Differenzen 29.34, 31.24, 31.39, 31.51. — Den wesentlichen Einfluss des Lösungsmittels auf das Drehvermögen zeigen folgende Daten:

R-Menthylamin + HCl in Wasser:	$[\alpha]_D = + 17.24^\circ$ .
» + » » Aether:	$= + 8.34^\circ$ .
» + HBr » Wasser:	$= + 13.83^\circ$ .
» + » » Aether:	$= + 5.26^\circ$ .

Gabriel.

**Ueber Hydrocoton und Derivate desselben**, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 328—342). Zur Bestätigung resp. Ergänzung der Angaben von Ciamician und Silber (*diese Berichte* 25, 1123), theilt Verf. einige Beobachtungen über Hydrocoton mit, welches zuerst Jobst und Hesse (1879) aus der Paracotorinde gewonnen haben. Monobromhydrocoton,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ , krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $99^\circ$ , Dibromhydrocoton,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3$ , in Blättern vom Schmp.  $133^\circ$ . Cotochinon,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , ist Dimethoxychinon (vergl. Ciamician und Silber, *diese Berichte* 26, 784; s. a. Will, *ebend.* 21, 611). Hydrocoton, welches nach C. und S. Trimethylphloroglucin ist, giebt mit Salzsäure erhitzt in der That Phloroglucin, allerdings in sehr geringer Menge, während hauptsächlich Phloroglucid, Phloroglucan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  (aus Wasser in Nadeln vom Schmp.  $118^\circ$ ), und Triphloroglucichlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{aq}$  (feurig orangerothe Nadeln), entsteht. Letzteres löst sich leicht in Natronlauge, Ammoniak, Holzgeist und Alkohol, nicht in Wasser, und wird durch Kochen mit Wasser in Triphloroglucid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, verwandelt. In der Mutterlauge des Triphloroglucichlorids ist ausserdem ein orangerother, gelbfärbender Körper enthalten. — Das *i*-Benzoylhydrocoton,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , aus Rohparacotoïn krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp.  $115^\circ$ .

Gabriel.

**Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocainchlorhydrats und Schmelzpunktsbestimmung überhaupt**, von O. Hesse



(*Lieb. Ann.* 276, 342—344). Das genannte Salz schmilzt, wenn es sehr langsam im Schwefelsäurebade, oder wenn es im Roth'schen Apparat (in Luft) erhitzt wird, bei 186° unter Schäumen, verflüssigt sich dagegen bei schnellem Erhitzen im Schwefelsäurebade zwischen 200—202°; somit beweist der niedrige Schmelzpunkt nicht, dass unreines Salz vorliegt, wie Kinzel (*Pharm. Ztg.* 38, 25) annimmt.

Gabriel.

**Ueber die Krystallform des Scopolinplatinosalzes**, von A. Ladenburg. Eine Antwort an Hrn. O. Hesse (*Lieb. Ann.* 276, 345—346). Das genannte Salz (Schmp. 228—230°) krystallisirt monosymmetrisch (s. Messungen im Orig.), ist also krystallographisch durchaus verschieden vom entsprechenden Pseudotropinsalz (Schmp. 205—206°). Dies ist ein weiterer Beweis (vergl. auch *diese Berichte* 25, 2388) dafür, dass die beiden Basen entgegen Hesse's Annahme von einander verschieden sind.

Gabriel.

**p-Chlor-o-toluidin (Berichtigung)**, von Ad. Claus (*Lieb. Ann.* 276, 347—348). Die nach Claus und Stapelberg (*diese Berichte* 26, Ref. 400) dargestellte Base schmilzt, wenn man sie wiederholt rasch destillirt hat, nicht bei 16°, sondern in Uebereinstimmung mit allen früheren Angaben bei 29°.

Gabriel.

---

## Physiologische Chemie.

**Ueber die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch Microben**, von S. Winogradsky (*Compt. rend.* 116, 1385—1388). Verf. hat versucht, nachzuweisen, ob es im Erdboden ganz bestimmte Arten von Microben sind, welche die Stickstoffaufnahme vermitteln. Er hat zu diesem Zweck Culturen in einem absolut stickstofffreien, nur Mineralsalze und Zucker enthaltenden Medium gezüchtet. Er konnte feststellen, dass von sämmtlichen, in der Flüssigkeit auftretenden Organismen nur ein grosser Bacillus kräftig wächst, indem Gas entwickelt, Buttersäure gebildet und Stickstoff assimilirte wird. Der betreffende Bacillus ist 1  $\mu$  2 breit, 2—4 mal so lang, unbeweglich und besitzt cylindrische Stäbchenform; der Sporenbildung geht eine Ausbauchung der Zelle voran, welche dabei die Gestalt eines langen Ellipsoïds annimmt etc. Der Bacillus ist dem Bacillus butylicus von Fitz sehr ähnlich. Verf. theilt vorläufig eine Reihe von Zahlen mit, aus denen sich die Grösse des Stickstoffzuwachses ergibt, und will später prüfen, ob dieser Zuwachs im Zusammenhang steht mit der zersetzten