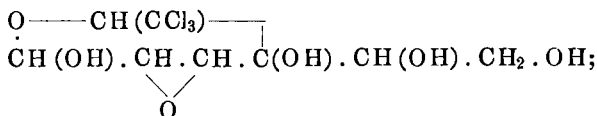


Ueber Stickstoffmagnesium, von A. Smits (*Rec. trav. chim.* XII, 198—203). Verf. hat das von Briegleb und Geuther durch Erhitzen von Magnesium in Ammoniakgas erhaltene Stickstoffmagnesium näher untersucht. Seine Analysen bestätigen die Formel Mg_3N_2 .

Freund.

Organische Chemie.

Ueber Chloralose, von M. Hanriot und Ch. Richet (*Compt. rend.* 117, 734—737). Aus Chloral und Glucose erhält man 2 Isomere $C_8H_{11}Cl_3O_6$: Chloralose und Parachloralose (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 98); Chloralose schmilzt bei 187° , löst sich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether, reducirt weder Silbernitrat noch Fehling'sche Lösung, wird durch verdünnte Säuren nicht gespalten, liefert ein Tetraacetylproduct vom Schmp. 145° und ein Tetrabenzoylderivat vom Schmp. 138° und wird unter Austritt von Kohlensäure zu Chloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6$ (Nadeln vom Schmp. 212° , schwer löslich in Wasser) oxydirt. Parachloralose ist in den meisten Agentien unlöslich, schmilzt bei 227° , ist sublimirbar, reagirt ebenso wenig wie Chloralose mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und verdünnten Säuren, giebt ein Tetraacetylproduct vom Schmp. 106° und Sdp. ca. 250° [25 mm], ein nicht krystallisirbares Tetrabenzoylderivat und wird oxydirt zu Parachloralsäure, $C_7H_9Cl_3O_6 \cdot 2 H_2O$ (zerfliessliche, schwer in Wasser lösliche Tafeln vom Schmp. 202°). Verf. formulirt die beiden Isomeren wie folgt:



die Stellung des Anhydridsauerstoffs ist willkürlich gewählt; auf einer verschiedenen Stellung desselben beruht anscheinend die Isomerie der beiden Körper.

Gabriel.

Nachtrag zur Abhandlung: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure, von F. Schranzhofer (*Monatsh. f. Chem.* 14, 597). Das neutrale Barytsalz des Methylbetaïns der Papaverinsäure, $(C_{17}H_{14}NO_7)_2Ba$ (siehe *diese Berichte* 26, Ref. 930) krystallisirt mit $6 H_2O$.

Gabriel.

Ueber das Chitenin, von R. v. Bucher (*Monatsh. f. Chem.* 14, 598—611). Chitenin, das Oxydationsproduct des Chinins (*diese*

Berichte 12, 1104), liefert mit Benzoylchlorid gekocht ein Benzoylproduct, $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_7H_5O$, als schwach gelbliches Pulver vom Schmp. 85° , aus welchem ein Platinsalz, $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_7H_5O \cdot H_2PtCl_6$ (krystallinisches, hellgelbes Pulver) bereitet werden kann. Das Platinsalz des Acetylderivates, $C_{19}H_{19}N_2O_4 \cdot (C_2H_3O)_3H_2PtCl_6 + 3H_2O$, fällt als feinkrystallinischer Niederschlag. Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Chitenin und Alkohol erhält man den Aethyläther des Chitenins, $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_2H_5$, in Nadeln vom Schmp. 198° , welcher sich mit Jodäthyl zu einem Körper $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5J$ (Prismen vom Schmp. 210°) vereinigt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zerfällt das Chitenin unter Abspaltung von Jodmethyl in Chitenol, $C_{18}H_{20}N_2O_4 + H_2O$, welches aus viel heissem Wasser in Nadeln anschießt, sich leicht in Säuren löst, aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure niedergeschlagen wird, über 270° , ohne zu schmelzen, sich zersetzt, die Chininreaction mit Chlorwasser und Ammoniak zeigt und folgende Salze liefert: R. $H_2O \cdot H_2SO_4$ (hellgelbe Blättchen), R. $H_2O \cdot 2HCl$ (Tafeln), R. $2HCl \cdot H_2PtCl_6$ (gelbe Prismen). Bei der Oxydation des Chitenols mit Chamäleon wurden Producte erhalten, aus welchen sich ein unlösliches und ein leicht lösliches Kalksalz bereiten liess; ersteres enthielt: C 35.69, H 2.36, Ca 16.59, letzteres: C 40.04 — 42.25, H 2.65 — 4.10, Ca 12.36 — 13.83, N 5.43 pCt.

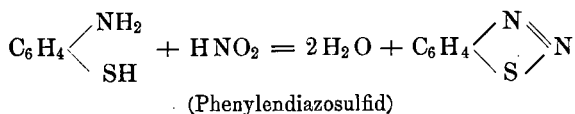
Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen, von H. Schrötter (*Monatsh. f. Chem.* 14, 612—623). Verf. hat eine aus Alkohol krystallisirende, säurefreie, nahezu aschenfreie Albumose, welche ein constant zusammengesetztes Chlorhydrat liefert, aus dem käuflichen Pepton Witte, wie folgt, bereitet. 100 g des genannten Peptons werden mit Holzgeist ausgekocht, dann in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, mit 200 g Zinkstaub und portionsweise mit 300 g Schwefelsäure versetzt; nach eintägigem Stehenlassen (incl. 4stündigem Erwärmen) wird die Lösung filtrirt, mit Baryt übersättigt, filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, eingeengt, filtrirt, zur Syrupconsistenz und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockniss eingedunstet. Die rückständige Masse zieht man wiederholt mit heissem Holzgeist aus, engt den Auszug ein und fällt die Albumose mit absolutem Aether; zur Gewirung eines aschenfreien Productes führt man sie unter Benutzung des Verfahrens von Paal (*diese Berichte* 25, 1202) durch Lösen in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether etc. in das Chlorhydrat über und isolirt sie aus letzterem durch Behandlung mit Silbersulfat etc. als weisses bis gelbliches, krystallinisches Pulver. Die Albumose löst sich leicht in Wasser und Holzgeist, schwer in kaltem Alkohol, zeigt die für Albumosen und Peptone charakteristische, rothstichige Biuretreaction, wird durch Phosphorwolframsäure, Gerbsäure, Sublimat, Ammonsulfat und Kochsalz gefällt

und enthält (nach Abzug von 0.22—0.5 pCt. Asche): C 50.5—51.3, H 6.4—7.0, N 16.5—17.1, S 1.1 pCt. Das Chlorhydrat enthielt: C 47.2—48.5, H 6.5—7.3, N 14.6—14.7, S 0.9—1.1, HCl 10.5—11.0 pCt. Bei der kryoskopischen Bestimmung in Wasser wurde das Moleculargewicht der Albumose zu nur 587—714 gefunden, während sich bei Annahme von 1 S im Molekül schon ein Werth von über 2000 berechnet. In Verhalten und Zusammensetzung steht die Substanz der Protalbumose (siehe Beilstein, Hdbch. III, 1304) am nächsten. Durch Benzoylirung¹⁾ der betr. Albumose in schwach alkalischer Lösung wurde ein in kaltem Alkohol unlöslicher, krystallisirter Körper (C 60.8, H 5.8—6.0, N 12.6—12.8, S 0.9), welcher bei der Spaltung 19.7 pCt. Benzoë Säure lieferte, und ein in kaltem Alkohol löslicher Körper (C 59.3—59.9, H 6.1—6.4, N 12.3—11.9; schwefelfrei?), welcher bei der Spaltung 17.5—18.6 pCt. Benzoë Säure lieferte, erhalten.

Gabriel.

Ueber Diazosulfide, von P. Jacobson (*Lieb. Ann.* 277, 209 bis 261). Ueber die Diazosulfide, welche aus aromatischen *o*-Amidomercaptanen durch Salpetersäure z. B. im Sinne der Gleichung



hervorgehen, sind bereits zwei kurze Mittheilungen des Verfassers in *diesen Berichten* 21, 3104; 22, 904 erschienen. Aus den nunmehr vorliegenden ausführlicheren Abhandlungen sei zur Ergänzung Folgendes nachgetragen:

I. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsproducte, von P. Jacobson und H. Janssen (S. 218—231). Phenylendiazosulfid $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ (vergl. *diese Berichte*, 21, 3104) ist giftig, liefert das Salz $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ (Nadeln), wird durch Zinn und Salzsäure reducirt zu Amidophenylmercaptan und Ammoniak, zerfällt bei 200—250° in Stickstoff und Diphenylendisulfid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ (Schmp. 154°) und vereinigt sich mit Halogenalkylen zu Verbindungen vom Charakter der Sulfine resp. quaternären Ammoniumderivate z. B. Methyl- resp. Aethylphenylendiazosulfinjodid $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in rothen Nadeln; die aus den Jodiden erhaltlichen Chloride sind krystallwasserhaltig und farblos, die entsprechenden Pikrate gelb gefärbt.

II. Homologe des Phenylendiazosulfids, von P. Jacobson und E. Ney (S. 232—236), siehe *diese Berichte* 22, 909.

¹⁾ Die früher (*diese Berichte* 22, 1950) bereiteten Benzoëster sind unrein, weil aus Gemischen dargestellt.

III. Substitutionsproducte des Phenylendiazosulfids, von A. Kwaysser (S. 237—256). Zur Darstellung des Nitramidothiophenols ($\text{NH}_2 : \text{SH} = 1 : 2$) wurde Phenylsenföl durch Addition von Alkohol in Phenylsulfurethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{C}(\text{SH})\text{O C}_2\text{H}_5$ verwandelt, dieses nach Jacobson (*diese Berichte* 19, 1811) oxydirt zu »Aethoxy-

senföl« $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{O C}_2\text{H}_5$, dann verseift zu Oxymethenylamido-

thiophenol $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$ und letzteres in Eisessig nitriert zu

Nitrocarbamidothiophenol $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 (\text{NS}) \text{COH}$ vom Schmp. 252° (lichtgelbe Nadelchen). Das Nitroproduct liefert ein krystallinisches Natriumsalz $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{SNa}$, einen Aethyläther $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ vom Schmp. 205° und wird durch Ammoniak bei $160—170^\circ$ gespalten in Kohlensäure und das Nitramidothiophenol vom Schmp. $83—84^\circ$ (F. Mylius, *Inaug.-Diss.*, Berlin 1883). Aus letzterem wird durch Salpetrigsäure Nitrophenylendiazosulfid $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S}$ in goldgelben Blättchen vom Schmp. $136—137^\circ$ gewonnen, welches durch Schwefelammonium zu Amidophenylendiazosulfid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_2 \text{S}$ (aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 112°) reducirt wird. — Zur Darstellung einer Phenylendiazosulfidcarbonsäure wurde Amidocarbamidothiophenol $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NS} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ (farblose Nadeln aus Wasser, Schmp. $222—223^\circ$) aus der entsprechenden Nitroverbindung (s. oben) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitet und dann nach Sandmeyer's Verfahren in Cyancarbamidothiophenol $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_2 \text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ (aus Alkohol in lichtgelben Nadeln, oberhalb 250° schmelzend) übergeführt. Die Cyanverbindung wird durch Kali verseift zur Carbonsäure des Amidothiophenols, aus welcher durch Salpetrigsäure die Carbonsäure des Phenylendiazosulfids $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_2 \text{S}$ (aus Wasser in Nadelchen vom Schmp. $138—139^\circ$) hervorgeht; der Methylester der letzteren schmilzt bei $150—151^\circ$.

IV. Ueber ein Naphtylendiazosulfid, von C. Schwarz (S. 257—261). Aethenyl-2-amido-1-Thionaphtol, welches nach Süllwald (*diese Berichte* 21, 2628) bei 81° schmilzt, dagegen nach des Verf. Beobachtungen bei $68—70^\circ$ erweicht, bei ca. 80° zu einer trüben, bei 100° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, mit 1 Mol. H_2O krystallisirt und nach dem Verwittern im Vacuum den Schmp. 48° zeigt, lässt sich durch Erhitzen mit Alkali und darauf folgende Behandlung mit Salpetrigsäure in Naphtylendiazosulfid $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (aus Ligroïn in bronzeglänzenden Nadelchen vom Schmp. 89°) verwandeln.

Gabriel.

Studien über Datiscin und seine Spaltungsproducte, von E. Schunck und L. Marchlewski (*Lieb. Ann.* 277, 261—276).

Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich Folgendes: Datiscin besitzt lufttrocken die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$, bei 130° getrocknet die Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + H_2O$. Der bei der Spaltung des Datiscins mit verdünnten Säuren sich bildende Zucker ist Rhamnose (nicht Glucose, Stenhouse); daneben tritt Datisacetin, $C_{15}H_{12}O_6$, vom Schmp. 237° auf. Letzteres hat das Moleculargewicht 288 (gefunden 273) und ist wahrscheinlich ein Derivat des Carbonyldiphenylenoxyds, nämlich $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} > C_6(OCH_3)_2(OH)_2$, denn es liefert ein Bleisalz $C_{15}H_{10}PbO_6$, giebt mit schmelzendem Kali Salicylsäure, wird von Salpetersäure in Pikrin- resp. Nitrosalicylsäure (Schmp. 226°) verwandelt, durch Zinkstaubdestillation anscheinend in Methylendiphenylenoxyd und durch kochende Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Methoxyl in einen Körper $C_{13}H_8O_6$ vom Schmp. 260° , vermuthlich ein Tetraoxyxanthon $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} > C_6(OH)_4$, übergeführt.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss des Cinchonins, von M. Freund und W. Rosenstein (*Lieb. Ann.* 277, 277—290). Zu der vorläufigen Mittheilung der Verff. in *diesen Berichten* 25, 880 sei aus der vorliegenden Abhandlung Folgendes nachgetragen: Salze des Dimethyleinchonins ($C_{21}H_{26}N_2O = R$): $RH_2PtCl_6 + 2Aq$ mikrokrySTALLINISCH, R. HBr schmilzt bei $118-120^\circ$ (nicht 111° , vergl. l. c.), RHJ vom Schmp. 74° , $RC_6H_3N_3O_7$ vom Schmp. 160° , $RHZnCl_3$ vom Schmp. 220° , $RHHgCl_3$ vom Schmp. 222° , RC_2H_5J schmilzt bei 138° , $RC_6H_5CH_2Cl$ bei 95° . Alle drei Producte der successiven Methylierung des Cinchonins enthalten das Alkyl nicht im Chinolinkern, sondern im zweiten Kern des Cinchonins, da sie sämmtlich (Mono- und Dimethyleinchonin, resp. Mono- und Dimethyleinchoninmethylsulfat) bei der Oxydation Cinchoninsäure liefern. Dimethyleinchoninmethyljodid resp. -chlorid wird durch Kali gespalten in Trimethylamin und eine amorphe Base, deren amorphes Platinsalz einen auf die Formel $(C_{19}H_{19}NO)_2H_2PtCl_6$ deutenden Platingehalt aufwies.

Gabriel.

Zur Kenntniss der Atropa-Alkaloide, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 277, 290—300). Durch die vorliegende Untersuchung wird die Identität zwischen Apoptropin und Atropamin, für welche sich bereits Merck (*Jahresbericht f.* 1891, 3; s. auch *diese Berichte* 25, Ref. 785) ausgesprochen hat, nachgewiesen. Das Apoptropin geht unter den verschiedensten Bedingungen in seine amorphe Form, in Belladonnin über; letzteres liefert die Salze $(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3Aq$ (weissgelb, amorph), welches entwässert bei 229° , und $C_{17}H_{21}NO_2 \cdot HAuCl_4$ (gelb, pulvrig), welches etwas über 120° schmilzt. Bei der Behandlung des Apoptropins mit Basen oder Salzsäure behufs Spaltung finden 3 Prozesse statt, nämlich: 1) Spaltung des Apoptropins

(Bildung von Tropin), 2) Umwandlung des Apotropins in Belladonnin, 3) Spaltung des letzteren in Bellatropin. Das Bellatropin liefert die Salze $(C_8H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$ in goldglänzenden Nadeln vom Schmp. 212^0 und $C_8H_{15}NO \cdot HAuCl_4$ in flachen Prismen vom Schmp. 163^0 und wird durch Abscheidung aus dem krystallisirten Chlorhydrat theils in festem, theils in flüssigem Zustande erhalten. Gabriel.

Notiz über Pereiro-Alkaloide, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 277, 300—302). Verf. hatte (*Lieb. Ann.* 202, 141) in der Pereirorinde 3 Alkaloide aufgefunden, nämlich Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, Pereirin $C_{19}H_{24}N_2O$ und eine aus Aether in körnigen Krystallen anschliessende Base; mit letzterer scheint nun das von Freund und Fauvet (*diese Berichte* 26, 1084) beschriebene, ebenfalls Geissospermin genannte »neue Alkaloïd«, $C_{23}H_{28}N_2O_4$, identisch zu sein. Verf. hebt die Unterschiede zwischen seinem Geissospermin und diesem »neuen Alkaloïd« hervor. Gabriel.

Ueber Phlorizinzucker, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 277, 302—304). Verf. hat in dem 15 Jahre lang aufbewahrten Präparat Glucose aufgefunden; er lässt es dahingestellt, ob dieser Uebergang des Phlorizinzuckers (Phlorose) in Glucose seiner Zeit durch Pilzvegetation oder durch die Zeit veranlasst worden ist, und hält es nicht für ausgeschlossen, dass auch bei den Versuchen von E. Fischer, Rennie, Schunck und Marchlewski (*diese Berichte* 26, 942) die anfängliche Phlorose durch irgendwelche Umstände in Glucose übergegangen ist. Gabriel.

Zur Kenntniss des Hyoscins, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 277, 304—308). Bemerkungen anlässlich der Antwort Ladenburg's (*diese Berichte* 26, Ref. 725). Gabriel.

Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 277, 308—309). Bei sehr langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt des genannten Salzes noch weit niedriger ($162—164^0$ resp. $152—154^0$), als früher (*diese Berichte* 26, Ref. 724) angegeben worden ist. Gabriel.

Ueber die Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure, von R. Behrend und J. Schmitz (*Lieb. Ann.* 277, 310—339). 1. Aceton. Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton haben Verff. bereits in *diesen Berichten* 26, 626 eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht; aus der nunmehr ausführlich mitgetheilten Untersuchung sei nachgetragen, dass das Nitrosoxylmethylglyoxim, $CH_3 \cdot C:(NOH)C:(NOH) \cdot ONO$, durch grüne, rauchende Salpetersäure oxydirt wird zu farblosen, bei $66—67^0$ schmelzenden Blättern einer Verbindung $C_3H_3N_3O_4$ (wahr-

scheinlich = $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{NO}}{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ON}}{\text{C}}} \cdot \text{NO}_2$), und dass der aus dem genannten

Oxim und Soda erhaltliche Körper vom Schmp. 189—191° die Mol.-Formel $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2$ besitzt; letzterer wird durch grüne Salpetersäure in eine krystallisirte Verbindung $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5$ vom Schmp. 113.5—115° verwandelt.

2. Paraldehyd. Bei der Oxydation des Paraldehyds mit Salpetersäure wurden keine stickstoffhaltigen Producte erhalten; als man das Reactionsproduct im Vacuum auf dem Wasserbade auf ca. $\frac{1}{4}$ einengte, gingen Ameisensäure, Essigsäure, unveränderter Paraldehyd, etwas Formaldehyd und schliesslich Glyoxal über; letzteres ist also mit Wasserdampf etwas flüchtig. — Die Glyoxalinbildung aus Ammoniak und Glyoxal vollzieht sich nach Ljubawin in der Weise, dass ein Theil des Glyoxalins in Ameisensäure und Formaldehyd zerfällt ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$) und letzterer sich mit dem übrigen Glyoxal und Ammoniak zu Glyoxalin condensirt: $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Man kann daher, wie Verff. gefunden haben, die Ausbeute an Glyoxalin dadurch verdoppeln, dass man dem Glyoxal die nöthige Menge Formaldehyd von vornherein zusetzt.

Gabriel.

Ueber Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate, von K. Kopp (*Lieb. Ann.* 277, 339—361). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung des Verf. (*diese Berichte* 25, 600) sei Folgendes nachgetragen. Der β -Trithiosalicylaldehyd wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei -10° bis -12° in eine Mischung von alkoholischer Salzsäure, Alkohol und Salicylaldehyd und freiwilliges Verdunsten der Lösung bei niedriger Temperatur in sechseitigen Blättchen vom Schmp. 210° erhalten; er repräsentirt die β -Modification, weil er durch Jod nicht verändert wird (während alle α -Trithioaldehyde durch dieses Agens nach Baumann und Fromm [*diese Berichte* 24, 1441] in die β -Modification übergehen). Eine α -Modification wurde im vorliegenden Falle und bei den unten beschriebenen isomeren m - und p -Oxyverbindungen nicht beobachtet. Der β -Trithiosalicylaldehyd liefert ein Natriumsalz, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{S}_3\text{O}_3\text{Na}_3$, in gelblichen Blättchen, ein Tribenzoylderivat in Nadeln vom Schmp. 218°; einen polymeren Benzoylthiosalicylaldehyd erhält man als feinkörnige Fällung vom Schmp. 95—98° beim Stehenlassen einer schwefelwasserstoffgesättigten, alkoholischen Lösung von Benzoylsalicylaldehyd. — β -Trithio- m -oxybenzaldehyd bildet Nadeln vom Schmp. 212°, krystallisirt mit 3 Mol. Benzol und liefert ein Tribenzoylderivat in Nadeln vom Schmp. 146°. Polymerer Thiomethyl- m -oxybenzaldehyd $(\text{C}_8\text{H}_8\text{SO})_x$ ist rothgelb, pflasterartig, sintert bei 90°, schmilzt

bei 95—97° und wird in einer Lösung in Jodäthyl durch freies Jod oder beim Erhitzen auf 160° verwandelt in β -Trithiomethyl-*m*-oxybenzaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$ (Nadeln), welcher bei 147° schmilzt und mit 2 C_6H_6 krystallisirt. — β -Trithio-*p*-oxybenzaldehyd bildet Nadeln vom Schmp. 215°, krystallisirt mit 3 C_6H_6 und liefert ein Tribenzoylderivat vom Schmp. 225°. Aus Benzoyl-*p*-oxybenzaldehyd vom Schmp. 72° erhält man polymeren Benzoylthio-*p*-oxybenzaldehyd als schwachrosafarbenes Pulver vom Schmp. 96 bis 98°. — Di-oxystilbene, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot CH:]_2$, resp. ihre Substitutionsproducte entstehen, wenn man Oxythiobenzaldehyde resp. deren Derivate für sich oder mit Metallen erhitzt; so wurden erhalten: 1) β -*o*-Dioxystilben vom Schmp. 197° in Nadeln, welche fest und in Lösung blauviolett fluoresciren und beim Erhitzen theilweise in die α -Modification vom Schmp. 95° (Tiemann und Harries, *diese Berichte* 24, 3175) übergehen; 2) Dibenzoyl- β -*o*-dioxystilben in Nadeln vom Schmp. 174°, dessen Dibromid bei 176° unter Zersetzung schmilzt; 3) *m*-Dimethoxystilben in rhombischen Tafeln vom Schmp. 99—100°; 4) Dibenzoyl-*m*-dioxystilben in Nadeln vom Schmp. 160°; 5) *p*-Dioxystilben (bereits bekannt) und 6) Dibenzoyl-*p*-dioxystilben in Blättchen vom Schmp. 238°.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Diketohydrindens, von W. Wislicenus und F. Reitzenstein (*Lieb. Ann.* 277, 362—374). Die vorliegende Untersuchung schliesst sich an die von W. Wislicenus und Kötzle ausgeführte Arbeit (*diese Berichte* 22, Ref. 581) an. Diketohydrinden, $C_6H_4(CO)_2CH_2$, giebt mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung Triketohydrinden- β -hydrazon, $C_6H_4(CO)_2C:N \cdot NHC_6H_5$, orangegelbe Prismen vom Schmp. 190°, welche sich in Alkali und starker Salzsäure lösen (rothgelbes Salz: $C_{15}H_9N_2O_2Na$). Benzyliden-diketohydrinden, $C_6H_4:(CO)_2:C:CHC_6H_5$, wird durch Phenylhydrazin gespalten, indem Benzaldehydphenylhydrazon und Phenylhydrazone des Diketohydrindens entstehen; analog verhält sich das Condensationsproduct des Diketohydrindens, $C_{18}H_{10}O_3$ (vergl. l. c.), welches Verff. Anhydrobisdiketohydrinden nennen und, wie folgt, formuliren: $2 C_9H_6O_2 - H_2O = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:C \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. Letzteres zeigt kryoskopischer Bestimmung zufolge das berechnete Moleculargewicht, giebt die Salze $C_{18}H_9O_3Na$ (braunroth), $(C_{18}H_9O_3)_2Ca$ (blauschwarz), $(C_{18}H_9O_3)_2Cu$ (fast schwarz), giebt ein Monoxim, $C_{18}H_{11}O_3N$, in Nadeln, welche bei 210° dunkel werden und ein Acetylderivat liefern, wird durch überschüssiges Phenylhydrazin in 2 Mol. des Doppelhydrazons des Diketohydrindens, $C_{21}H_{18}N_4$, vom Schmp. 171—172° (vergl. l. c.) verwandelt und durch wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure) weiter condensirt zu einem Körper $(C_{18}H_8O_2)_x$,

welcher sich nicht mehr in Alkali löst, aus Benzol in dunkelrothen Nadeln anschießt und noch nicht bei 310° schmilzt. Gabriel.

Ester der Oxalessigsäure, von W. Wislicenus und A. Grossmann (*Lieb. Ann.* 277, 375—383). Verf. haben einige Ester der genannten Säure, $\text{XO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OY}$, durch Condensation der betreffenden Essig- und Oxalester mittels Natriums oder Natrium-methylats resp. -äthylats (vergl. *diese Berichte* 19, 3225) dargestellt. Oxalessigsäuremethylester bildet Nadeln vom Schmp. $74-76^{\circ}$ und Sdp. 137° bei 39 mm, liefert die Salze $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{Na}$ in farblosen Nadeln, $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)_2\text{Cu}$ in grünen Nadeln vom Schmp. $214-215^{\circ}$, und ein Phenylhydrazon vom Schmp. $116-118^{\circ}$ (s. auch Buchner, *diese Berichte* 22, 2930), welches in der Hitze in Holzgeist und Phenylpyrazoloncarbonsäureester, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$, vom Schmp. 197° zerfällt. Oxalessigsäureamylester ist ein Oel vom Sdp. 167° bei 23 mm, und giebt ein Natriumsalz und ein Kupfersalz (Schmp. $83-85^{\circ}$) in Krystallen. Oxalessigsäureäthylmethylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$, siedet bei 130° [124°] unter 22 [16] mm Druck, liefert ein krystallisirtes Natrium- und Kupfersalz (Schmp. $134-135^{\circ}$) und condensirt sich mit Phenylhydrazin, wie erwartet, zu 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester vom Schmp. $180-182^{\circ}$. Gabriel.

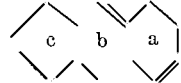
Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von Picramnia Camboita Engl., von B. Grützner (*Chem. Zig.* 17, 1851—1852). Das in den Früchten der Picramnia Camboita Engl. vorkommende Picrammin (*diese Berichte* 26, Ref. 767) erwies sich als dasselbe Triglycerid der mit der Stearolsäure isomeren Taririnsäure, welches Arnaud (*diese Berichte* 25, Ref. 109) aus der Frucht von Picramnia Sow oder Tariri zuerst gewonnen hat. Abweichend von den Angaben dieses Forschers zeigte das Tetrabromid der Taririnsäure den Schmp. 138° . Der Schmelzpunkt dieser Säure selbst, 50.5° , wurde in dem früheren Referat über diesen Gegenstand als derjenige des Picrammins angegeben. Foerster

Beobachtungen über den Ursprung der Farbe und über Fluorescenz, von W. N. Hartley (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 188—189). Verf. betont gegenüber den Speculationen von Armstrong über den Ursprung der Farbe (*diese Berichte* 25, Ref. 753) organischer Substanzen, dass die Farbenerscheinung stets das secundäre und complicirtere, von der Constitution der Verbindungen wohl nur beschränkt abhängige, die Absorption aber das primäre und einfachere Phänomen sei, und man das Zustandekommen von Färbungen daher zweckmässig an den einfachsten und nicht an verwickelt zusammengesetzten Körpern zu studiren anfangen solle. Häufig könne ferner in Folge einer geringen Aenderung im Molekül einer Verbindung eine kleine Verschiebung von Absorptionsstreifen eintreten, welche es

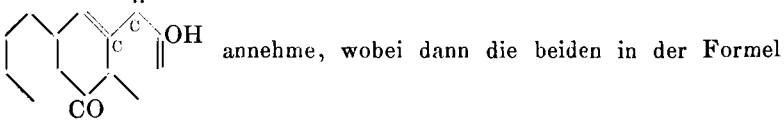
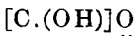
herbeiführt, dass der vorher gefärbte Körper ein farbloses Derivat ergäbe; darum braucht letzteres noch keine wesentlich andere Constitution zu besitzen, und es scheint nicht nöthig, wie es Armstrong will, die bisher gebräuchlichen Formeln z. B. des *o*-Nitrophenols oder Metanitrilins zu ändern. Die von diesem Forscher zur Stütze seiner Theorie des isodynamischen Wechsels herangezogene Thatsache, dass viele Farbstoffe sehr wenig stabil und sehr zu Umlagerungen geneigt seien, findet Verf. darin begründet, dass alle organischen Farbstoffe endothermische Verbindungen sind. Schliesslich sind in Anknüpfung daran, dass Armstrong in einer früheren Arbeit die Fluorescenz als den Anfang der Färbung hingestellt hat, einige Beobachtungen über Fluorescenz gemacht worden, welche folgendes ergaben: 1. Chinin zeigt in alkoholischer Lösung schön violette Fluorescenz. 2. Salzsäure fluorescirt nicht. 3. Salzsäures Chinin fluorescirt ganz schwach und ohne bestimmte Farbe. 4. Chloroform fluorescirt schwach ohne deutliche Farbe. 5. Salzsäure sowohl wie Chloroform können diejenigen Strahlen auslöschen, welche die Ursache der Fluorescenz des Chinins sind. 6. Normale Alkohole der Fettreihe und Fettsäuren fluoresciren. 7. Glycerin hat violette Fluorescenz. 8. Benzol hat eine fahlblaue, Azobenzol eine grünlichblaue Fluorescenz. 9. Steinsalz fluorescirt fahl bläulichviolet, Flintglas stark und Crownglas sehr glänzend blau. 10. Substanzen, welche in starker Lösung nicht fluorescirend sind, können es beim Verdünnen werden, besonders, wenn sie eine sehr starke Absorption für das ultraviolette und das sichtbare Spectrum besitzen. Alles dies würde dagegen sprechen, dass die Fluorescenz die gleiche Ursache hätte wie die Färbungen, welche ja nach Armstrong auf dem Vorhandensein zweier chinonoïder Gruppen an einer ungesättigten, ringförmigen Verbindung beruhen.

Foerster.

Der Ursprung der Farbe, von H. E. Armstrong (*Proc. Chem. Soc.* 1892, 143, 189, 194; 1893, 52, 55, 63, 206). Verf. wendet sich gegen Hartley (vergl. das vorhergehende Referat) und bemerkt, dass es ihm darum zu thun sei, den Grund ausfindig zu machen dafür, dass ein Körper grade in der Weise Licht absorbire, dass er dem Auge gefärbt erscheine. Er hält seine Ansicht aufrecht, dass hierfür eine allen organischen Farbstoffen gemeinsame chinonoïde Constitution Bedingung sei und, falls sonst noch irgend ein Anhalt dazu vorliege, die ihnen bisher zugeschriebene Constitutionsformel geändert werden dürfe, wenn sie jener Regel nicht entspricht. Die von Hartley beobachteten Fluorescenzen glaubt Verf. auf Verunreinigungen schieben zu dürfen. Die von jenem ebenfalls mitgetheilte Thatsache, dass Anthracen, welches ja fluorescirt, auch schwach grün gefärbt sei, erscheint ihm von hoher Beweiskraft,

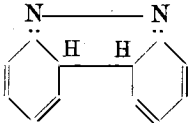
da dieses durch die chinonoide Formel  dargestellt

werden kann, in welcher der Ring c centrisch constituirt ist; zwei Orthokohlenstoffatome des Ringes a sind mit je zwei Bindungen mit den beiden centralen Kohlenstoffatomen im Ringe b verbunden; daher ist das Anthracen als orthochinonoide Verbindung aufzufassen; das Phenantren lässt eine entsprechende Formulirung nicht zu, und daher ist es ebenso wie sein Dibromderivat ungefärbt, während Dibromanthracen intensiv gelb gefärbt ist. Auf ähnliche Weise liesse sich erklären, weshalb manche Chinolinderivate, wie z. B. die von Duftou (*diese Berichte* 26, Ref. 8) beschriebenen Salze des o- bzw. ana-Chinolinamins und -hydrazins, oder das Acenaphtylen (vergl. Graebe, *diese Berichte* 26, 2354) gefärbt sind. Auf die vom Verfasser für den rothen Kohlenwasserstoff von Graebe (*diese Berichte* 25, 3146) gegebene Constitutionsformel sei verwiesen. Neben dem Vorhandensein zweier Gruppen CR^{II} ist es nach den Ansichten des Verfassers zum Zustandekommen eines Farbstoffes noch nöthig, dass jene in einem ungesättigten Ringe enthalten seien; doch scheint es nicht erforderlich zu sein, dass dieser mehr als eine Aethylenbindung enthält; ist z. B. in den ja gefärbten Naphtochinonen der eine Benzolring centrisch constituirt, so bleibt in dem anderen nur eine Aethylenbindung übrig; ja im Anthrachinon ersetzt vielleicht die Nachbarschaft zweier centrischen Benzolringe neben den beiden CO-Gruppen überhaupt die Aethylenbindungen. Das Anthrachinon ist wie viele Parachinone und deren Derivate gelb gefärbt, während Orthochinone roth gefärbt sind. Nun ist aber Alizarin auch roth gefärbt, und Verf. glaubt daher, dass es durch isodynamische Umlagerung die Constitution



bezeichneten Kernkohlenstoffatome als orthochinonoide erscheinen. Damit in Zusammenhang steht die Thatsache, dass Alizarin ein rothes und ein gelbes Monoäthylderivat giebt, von denen vermuthlich das erstere ein β -, das letztere ein α -Derivat ist; in diesem Falle ist die erwähnte isodynamische Umlagerung nicht möglich. In ähnlicher Weise kann eine solche Umwandlung von Parachinonen in Orthochinone auch sonst gelegentlich vor sich gehen. — In Bezug auf die Constitution einzelner gefärbter Körpergruppen oder Körper weist Verf. darauf hin, wie ausgezeichnet die neueren Arbeiten von Bernthsen (*diese Berichte* 26, Ref. 376) und Friedländer (*diese Berichte* 26, 172) über die Constitution der Rhodamine und

Phtaleïne seine Theorie bestätigen. Eingehend wird die Constitution des Azobenzols besprochen, welches nach der üblichen Formulirung der Theorie des Verf. sich nicht einfügt. Es zeigt sich, dass Azobenzol reichliche Mengen eines Metamonobromderivates liefert, was für ein monosubstituirtes Benzol doch nur der Fall ist, wenn der Substituent sauren Charakter besitzt; eine weitere Darlegung, welche sich darauf stützte, dass nach Werigo (*Lieb. Ann.* 165, 189) Azobenzol ein ungefärbtes Tetrabromderivat giebt, erwies sich später darum als hinfällig, weil sich herausstellte, dass dasselbe Tetrabrombenzidin war. Auf Grund seiner Ueberlegungen hält es Verf. für

möglich, dass dem Azobenzol die Formel  zu-

kommt.

Foerster.

Ueber eine neue Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituirten Harnstoffe, von A. Schneegans (*Arch. d. Pharm.* 231, 675—680). Wird Harnstoff bei Gegenwart von Bleioxydhydrat oder Bleiweiss mit tertiärem Amylbromid gekocht, so entsteht der Harnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 172° krystallisirt. Der in analoger Weise hergestellte Amylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, schmilzt bei $151\text{—}152^\circ$. Der Heptylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, wurde aus dem entsprechenden Isocyan säureester mittelst Ammoniak dargestellt.

Freund.

Zur Kenntniss der Wismuthsalze, von B. Fischer und B. Grützner (*Arch. d. Pharm.* 231, 680—686). Verff. haben Versuche angestellt, um basische Wismuthsalze von constanter Zusammensetzung zu erzielen und haben gefunden, dass eine ganze Anzahl organischer Säuren, wenn man sie in theoretischer Menge auf frisch gefälltes Wismuthhydroxyd wirken lässt, wohlcharakterisirte Salze bilden. In der vorliegenden Abhandlung werden genaue Vorschriften zur Bereitung von Bismuthum salicylicum und Bismuthum subgallicum gegeben.

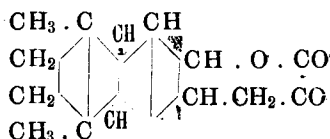
Freund.

Beiträge zur chemischen Kenntniss der Cacaobohnen, von H. Beckurts (*Arch. d. Pharm.* 231, 687—694). Aus der vorliegenden Abhandlung ist das Verfahren hervorzuheben, mit Hülfe dessen die Bestimmung des Theobromins erfolgte. Das durch Extraction mit Chloroform aus 10 g Cacaobohnen erhaltene Fett wurde mit 150 ccm Wasser, dem 1 ccm Salzsäure zugesetzt war, unter öfterem Umschütteln so lange erwärmt, bis das Theobromin gelöst war. Die von dem erstarrten Fett abfiltrirte Lösung wird nach Zusatz von Magnesia zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Chloroform extrahirt und das beim Verdunsten hinterbleibende Theobromin gewogen. Der nach

der Entfettung des Cacaos verbleibende Rückstand enthält noch viel Theobromin, welches durch Extraction mit schwach angesäuertem Weingeist entzogen werden kann. Die eingedampften Filtrate werden wieder mit Magnesia zerlegt, eingedampft, mit Chloroform extrahirt und der Rückstand gewogen. Die Resultate des Verf. beweisen, dass die Cacaobohnen einen wesentlich grösseren Gehalt an Theobromin besitzen, als Zipperer auf Grund seiner Untersuchungen annahm.

Freund.

Ueber das Santonin. IV., von Joseph Klein (*Arch. d. Pharm.* 231, 695—704) (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 684). Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung sind bereits in *diesen Berichten* 26, 2506 kurz mitgetheilt worden. Verf. glaubt den von ihm gemachten Beobachtungen einen befriedigenden Ausdruck verleihen zu können, indem er für das Santonin die Formel



aufstellt, in welcher die Stellung der beiden Methylgruppen, die Stellung der beiden Parabindungen und die Art des Anschlusses des Lactonringes an den Kern noch näher zu ermitteln wäre.

Freund.

Physiologische Chemie.

Ueber die Bildung von Saccharose während des Keimens der Gerste, von L. Lindet (*Compt. rend.* 617, 668—670). Verf. findet, dass die Saccharose und in gleichem Maasse die reducirenden Zuckerarten während des Keimprocesses der Gerste zunehmen, während der Stärkegehalt gleichzeitig abnimmt.

Gabriel.

Ueber die Salpeterbildung in Wiesenböden, von J. Dumont und J. Crochetelle (*Compt. rend.* 117, 170—673). In der Voraussetzung, dass eine Salpeterbildung in den an Stickstoffverbindungen so reichen Wiesenböden nur darum ausbleibt, weil die einer Entwicklung der nitrificirenden Fermente förderliche, geringe Alkalinität fehlt, haben Verf. den Einfluss gewisser Carbonate auf die Nitrification geprüft und sind zu folgenden Ergebnissen gelangt: In humusreichen Böden wird die Salpeterbildung durch Zusatz von 2—3 ‰ Kaliumcarbonat gefördert, durch grössere Mengen desselben Salzes geschädigt,