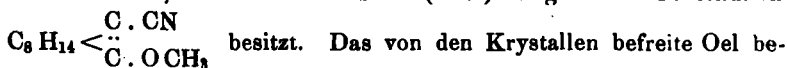


betreffenden Metalloxyde, in Zehntelnormallösung, wurden mit Silberoxyd auf 100° erhitzt und die Menge des gebildeten Silbernitrats von Minute zu Minute bestimmt. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich, mit der schwächsten Base anfangend, folgende Reihe:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

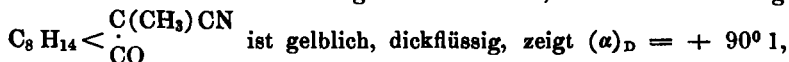
Freund.

### Organische Chemie.

Ueber zwei isomere Methyloxyamcampher, von A. Haller und Minguin (*Compt. rend.* 118, 690—693). Der bisher nur flüssig erhaltene Methylcyancampher (vgl. *diese Berichte* 25, Ref. 726) hat sich als ein Gemisch erwiesen; er scheidet, wenn man ihn unter 0° abkühlt, Krystalle der  $\beta$ -Modification ab, welche bei 63° schmilzt. Das moleculare Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = +150^{\circ}8$  zeigt, sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Alkali löst, durch Salzsäure glatt in Chlormethyl und alkali-löslichen Cyancampher, durch Brom in Brommethyl und Cyanbromcampher und durch alkoholisches Kali in Hydroxycamphocarbonsäure zerfällt, mithin die früher (l. c.) aufgestellte Constitution



besitzt. Das von den Krystallen befreite Oel besteht aus der  $\alpha$ -Modification und enthält gewisse Mengen der  $\beta$ -Modification gelöst, von denen es durch Behandlung mit Salzsäure und dann mit Kalilauge befreit wird, die  $\alpha$ -Verbindung



ist gelblich, dickflüssig, zeigt  $(\alpha)_D = +90^{\circ}1$ , scheidet zuweilen weiche, gelbe Krystalle vom Schmp. 38—45° ab, welche die gleiche Drehung zeigen, wird durch kalte Salzsäure nicht angegriffen, und durch alkoholisches Kali in die zweibasische Methoxycamphocarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \\ \text{COOH} \end{array}$  (Schmp. 175°,  $(\alpha)_D = +26^{\circ}, 31$ ) verwandelt.

Gabriel.

Die Blaufärbung des Leukoauramins durch Säuren, ist nach A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 118, 741—743) entgegen der Annahme von Graebe (*diese Berichte* 20, 3261) nicht darauf zurückzuführen, dass neben dem farblosen Leukauramin  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$

ein gefärbtes  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$  existirt, sondern

beruht darauf, dass die Leukobase theilweise unter Abspaltung von  $\text{NH}_2$  in Tetramethyldiamidobenzhydrol  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6 \text{H}_4 . ]_2 \text{CH} . \text{OH}$  übergeht, dessen Chlorid  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6 \text{H}_4]_2 \text{CHCl}$  schön blau gefärbt ist.

Gabriel.

**Bindung des Jods durch Stärke**, von E. G. Rouvier (*Compt. rend.* 118, 743—744). Wenn man zu einer Stärkelösung allmählich überschüssiges, aber zur Bildung von  $(\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_5)_{16} \text{J}_5$  nicht ausreichendes Jod hinzufügt, so wächst die aufgenommene mit der zugesetzten Jodmenge, doch ruft jeder gleiche weitere Jodzusatz eine immer geringere Vermehrung des gebundenen Jodes hervor; liegt der Jodgehalt des Productes zwischen ca. 13—17.5 pCt., so ist die Menge des gebundenen Jodes nahezu der Cubikwurzel aus der zugesetzten Menge proportional. Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 816. Gabriel.

**Zur Kenntniss des Aurins**, von J. Herzig und Th. v. Smoluchowski (*Monatsh. f. Chem.* 15, 73—84). Das Acetylaurin besitzt nicht die Formel  $\text{C}_{19} \text{H}_{14} \text{O}_3 + (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_2 \text{O}$  sondern  $\text{C}_{19} \text{H}_{13} \text{O}_4 (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_3 = \text{C}_{25} \text{H}_{22} \text{O}_7$ , leitet sich also nicht vom Aurin  $\text{C}_{19} \text{H}_{14} \text{O}_3$  sondern von einem Körper  $\text{C}_{19} \text{H}_{16} \text{O}_4$  ab, liefert aber trotzdem bei der Verseifung Aurin. Das Acetylaurin schmilzt bei 171—172°, nach Dale und Schorlemmer bei 168—169°; (das von Caro und Graebe dargestellte Präparat, welches den Verff. zur Verfügung stand, schmolz dagegen, wie auch Caro und Graebe angeben, bei 159—160°, und ist vielleicht ein Methylderivat  $\text{C}_{26} \text{H}_{24} \text{O}_7$ ). Das Acetylaurin wird zu Triacetylleukaurin reducirt; die drei Acetyle besitzen also in beiden dieselbe Stellung. Ein freies Hydroxyl war im Acetylaurin nicht nachzuweisen.

Gabriel.

**Beitrag zur Kenntniss des Cholesterins**, von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chem.* 15, 85—115). I. Abhdlg. Cholesten (= Walitzky's Hydrocholesterylen),  $\text{C}_{27} \text{H}_{46}$ , wurde durch Reduction des Cholesterylchlorides in Amylalkohol mit Natrium als farblose Nadeln vom Schmp. 89—90° erhalten; es zeigt in Chloroform  $[\alpha]_D = -56.29^\circ$ , liefert in Chloroformlösung mit Brom versetzt  $\alpha$ -Cholestendibromid in prismatischen (rhombischen) Krystallen vom Schmelzp. 141—142° und  $\beta$ -Cholestendibromid,  $\text{C}_{26} \text{H}_{46} \text{Br}_2$ , in Blättchen vom Schmp. 106°; letzteres wird durch Alkohol langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen unter theilweiser Zersetzung in die  $\alpha$ -Verbindung verwandelt. Cholestendichlorid,  $\text{C}_{26} \text{H}_{46} \text{Cl}_2$ , wird in Blättern vom Schmp. 119—120° gewonnen. Aus diesen Halogenadditionsproducten und ebenso aus dem Cholesterylchloriddibromid entstand bei der Reduction mit Natrium und Amylalkohol wesentlich Cholesten statt des erwarteten Cholestans,  $\text{C}_{26} \text{H}_{46}$ . — Das Cholesterylchloriddichlorid (= Trichlorcholestan),  $\text{C}_{27} \text{H}_{45} \text{Cl}_3$ , erhält man in Blättchen vom Schmp. 106° aus Chlor und Cholesterylchlorid (in Chloroform). —

Cholesterindichlorid,  $C_{27}H_{46}Cl_2O + H_2O$ , entsteht aus Chlor und Cholesterin in Chloroform, wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, und schmilzt alsdann zwischen  $125-136^\circ$ ; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod entsteht neben jenem Dichlorid ein harzförmiges Dichlorcholesterindichlorid,  $C_{27}H_{44}Cl_4O$ . — Cholesterylacetatdichlorid,  $C_{27}H_{45}Cl_2O (C_2H_3O)$ , Blättchen vom Schmp.  $93-94^\circ$ , wird entweder aus Chlor und Cholesterylacetat oder durch Erwärmen von Cholesterindichlorid mit Essigsäureanhydrid bereitet.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Cholesterylchlorid führt zu dem von Preis und Raymann (*diese Ber.* 12, 224) hergestellten sog. Nitrocholesterylchlorid,  $C_{27}H_{44}ClNO_2$  (nach der älteren Schreibweise  $C_{26}H_{42}ClNO_2$ ), vom Schmp.  $149^\circ$ , welches indess nicht mehr die im angewandten Chlorid vorhandene ungesättigte Gruppe enthält, da es nicht mehr die Fähigkeit zeigt, Brom zu addiren. Salpetrige Säure, welche über Chlorcalcium geleitet war und in Folge dessen anscheinend  $NOCl$  enthielt, gab mit Cholesterylchlorid lange, bei  $110^\circ$  schmelzende Nadeln von  $C_{54}H_{89}Cl_4N_3O_3$ , welche durch Kaliumacetat in farblose Nadeln von  $C_{54}H_{89}Cl_2N_3O_4$  (Schmp.  $147^\circ$ ) verwandelt wurden. — Aus Cholesten und Salpetrigsäure werden schwach gelbliche Krystallwarzen vom Schmp.  $105^\circ$  gewonnen, welche der Analyse nach etwas wasserstoffärmer sich erwiesen, als der Formel  $C_{27}H_{45-43}NO_2$  entspricht, und wohl analog dem weiter oben erwähnten Product als verändertes Nitrosat oder Nitrosit, also als Additionsproduct, aufzufassen sind, da sie nicht mehr Brom addiren. Bei dem vergeblichen Versuche, das krystallisirte Dinitrocholesterin (Schmp.  $120-121^\circ$ ) von Preis und Raymann (l. c.) zu bereiten, erhielten Verff. ein amorphes Product, welches nach der Analyse seines ockergelben Silber- und hell olivenfarbenen Kupfersalzes die Formel  $C_{18}H_{27}NO_4$  besitzt. — Aus sämtlichen Beobachtungen in der Cholesteringruppe lässt sich etwa Folgendes schliessen: 1) die Körper der Cholestenreihe, zu denen auch das Cholesterin (Oxycholesten) gehört, addiren nur 1 Mol. Halogen; somit hat der hypothetische Grenzkohlenwasserstoff Cholestan die Formel  $C_{27}H_{48}$ . Daraus ergibt sich, dass die Cholestenkörper ringförmige Bindungen enthalten. 2) der der Gruppe zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff muss mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. 3) da aus den Halogenadditionsproducten der Cholestenreihe durch alkoholisches Kali eine glatte Abspaltung von Halogenwasserstoff nicht zu erzielen ist, scheinen die Cholestenkörper nicht den Complex  $C-CH:CH-C$ , sondern  $C > C : C < C$  zu enthalten. 4) die Beantwortung der Frage, ob alle Ringe der Cholestenkörper hydrirt sind, hängt ab von dem Nachweis, ob die ungesättigte Gruppe einem Ringe angehört oder nicht. 5) die beiden Dibromide scheinen stereoisomer zu sein.

Ueber ein isomeres Jodmethyl-Brucin, von Ed. Lippmann (*Monatsh. f. Chem.* 15, 116—117). Durch Erwärmen von Brucinjodhydrat (in Alkohol) mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhält man ein farbloses Salz, aus welchem durch Ammoniak ein isomeres Jodmethyl-Brucin abgeschieden wird; es krystallisiert aus Wasser in dünnen Prismen, welche bei 198—200° durchsichtig werden, bei 260° sich zersetzen und verschieden sind von dem aus Jodmethyl und Brucin erhältlichen Brucinjodmethylat, welches sich bei 270° schwärzt und bei 280° zerfällt. Die Existenz der beiden Isomeren ist offenbar durch die verschiedene Function der beiden Stickstoffatome des Alkaloids verursacht; vergl. über ähnliche Versuche mit Cinchonin. (Skraup, *diese Berichte* 26, 1968; Lippmann, *Akad. Anz.* 1893, No. 21).

Gabriel.

Ueber  $\alpha$ -Epichlorhydrinpiperidin-Verbindungen, von L. Nimitowicz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 118—131). Piperidin wirkt auf  $\alpha$ -Epichlorhydrin, welches in 10 Th. Wasser suspendirt ist, ein unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit, welcher durch Aether eine Base entzogen wird, die ein Chlorhydrat (Säulen vom Schmp. 156.5°) und ein in gelben Säulen krystallisiertes Platinat,  $(C_5H_{16}NOCl)_2H_2PtCl_6$ , vom Schmp. 198° (unter geringem Zerfall) liefert und (1)-Chlorhydrinpiperidin,  $C_5H_{10}:N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ , darstellt. Die Base verwandelt sich durch einstündiges Erwärmen in wasserfreier, ätherischer Lösung mit gepulvertem Aetznatron in  $\alpha$ -Epipiperidinhydrin,  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ , vom Sdp. 198°, welches sich

mit wässriger Salzsäure schon in der Kälte zu einem mit dem obigen stereo-isomeren (2)-Chlorhydrinpiperidin verbindet, dessen Platinsalz in goldgelben Blättchen vom Schmp. 189° (ebenfalls unter geringem Zerfall) anschießt. Das (1)-Chlorhydrinpiperidin verwandelt sich, wenn man es in ätherischer Lösung stehen lässt oder erwärmt, in weisse, cholesterinartige Krystalle vom Schmp. 141°, welche ein Platinat,  $(C_5H_{16}ONCl)_2PtCl_4$  (Prismen, Rhomben) liefern und aus Piperidiniumhydrinchlorid,  $C_5H_{10}NCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot Cl$ ,

bestehen. Letzteres wird verwandelt durch Natronlauge in dimeres

Epipiperidinhydrin,  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$   
 $O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$ ,

welches aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in Blättchen anschießt, bei 109° schmilzt, gegen 350° siedet und ein Platinsalz,  $R \cdot H_2PtCl_6$  in Nadeln oder Dendriten bildet. Das Piperidiniumhydrinchlorid geht durch Erwärmen über seinen Schmelzpunkt oder durch Erhitzen seiner Lösung in eine glasige, wasserlösliche Masse von Chlorpiperiliumhydrin,  $C_5H_{10}N \cdot Cl < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CHOH$  über, welches ein amorphes

Chlorplatinat liefert. Symmetrisches Dipiperidinhydrin,  $C_{13}H_{26}N_2O$  entsteht, wenn man  $\alpha$ -Epichlorhydrin und überschüssiges Piperidin mit oder ohne Natron in wässriger Lösung eine Stunde auf  $100^\circ$  erhitzt und dann die Flüssigkeit mit Aether auszieht. Die neue Base siedet bei  $288^\circ$  und 546 mm Druck, schmilzt bei  $11-12^\circ$ , bildet ein krystallisirtes Chloroplatinat und lässt sich auch aus dem symmetrischen, sowie aus dem unsymmetrischen Dichlorhydrin bereiten. — Bringt man Piperidin mit  $\alpha$ -Epichlorhydrin in trockenem Aether zusammen, so fällt zunächst salzsaures Piperidin aus; aus der abgossenen Lösung schießt allmählich Piperidiniumhydrinchlorid an, welchem sich schliesslich eine Ammoniumverbindung, die ein nahezu unlösliches Platinsalz liefert, beimischt; in der Mutterlauge bleiben  $\alpha$ -Epipiperidinhydrin, symm. Dipiperidinhydrin und überschüssiges  $\alpha$ -Epichlorhydrin.

Gabriel.

Ueber Brasilin und Hämatoxylin<sup>1</sup>, von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 15, 139—146). Trimethylbrasilin (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 236) liefert eine Acetylverbindung,  $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(C_2H_5O)$ , vom Schmp.  $172-173^\circ$  und wird durch weitere Alkylierung in Tetramethylbrasilin,  $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$ , vom Schmp.  $137-138^\circ$  verwandelt, welches inzwischen auch von C. Schall dargestellt worden ist und entgegen seiner ursprünglichen Angabe bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung die richtige Zahl ergibt. Hämatoxylin verhält sich wie das Brasilin, insofern es ein Methylderivat ergibt, welches ein Methyl weniger, als erwartet, enthält: es entsteht nämlich Tetramethylhämatoxylin,  $C_{10}H_{10}O_6(CH_3)_4$  (aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmp.  $139-140^\circ$ ), welches in ein Monacetylproduct  $C_{10}H_9O_6(CH_3)_4C_2H_5O$ , (Nadeln vom Schmp.  $178-180^\circ$ ) und erst durch weitere Methylierung mit concentrirtem Kali und Jodmethyl in Pentamethylhämatoxylin (plattenförmige Krystalle vom Schmp.  $144-147^\circ$ ) übergeht. — Die Beobachtung, dass nicht alle Hydroxyle sich beim Alkylieren gleich verhalten, deutet auf eine Beziehung zwischen Brasilin resp. Hämatoxylin und den Xanthon- und Fluoranderivaten hin.

Gabriel.

Ueber die Constitution der Fuch sine. Prioritätsanspruch, von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 212). Gegenüber einer Aeusserung von Stock (*diese Berichte* 26, Ref. 406) wird festgestellt, dass die von A. W. Hofmann im Jahre 1885 (*diese Berichte* 18, 770) ausgesprochene Ansicht über die Constitution der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe vom Verf. bereits im Jahre 1880 (*Bull. oc. chim.* 33, 342 und 426) aufgestellt worden sei.

Schertel.

Vergleichung der gefärbten und der ungefärbten Verbindungen, welche Abkömmlinge des zweimal oder dreimal substituirtten Methans sind, von A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 213—216). Es wird gezeigt, dass die von V. von Richter (*diese*

*Berichte* 21, 2478) aufgestellte Regel, um die Entstehung von Farbstoffen des phenylirten Methans zu erklären, mit der von Noelting gegebenen Regel combinirt werden müsse.

Schertel.

**Ueber die Entstehung gefärbter Verbindungen, von W. Ackroyd** (*Chem. News.* 67, 27 ff.).

Schertel.

**Ueber borsalicylsaures Natrium, von P. Adam** (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 204—206). Erhitzt man in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben 62 g Borsäure und 160 g Natriumsalicylat mit 350 ccm Wasser zum Kochen, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten nicht erstarrt und auf flachen Unterlagen (Neusilberblechen) zu einer durchscheinenden, amorphen, hornartigen Masse wird, die bei weiter fortgesetzter Trocknung in eine weisse undurchsichtige Masse sich verwandelt. Dieselbe löst sich in dem vierfachen Gewichte kalten Wassers und in dem gleichen Gewichte Wasser von 40°. Sie ist gleichfalls sehr löslich in Alkohol, in Essigäther und Glycerin, aber unlöslich in Aether. Die in der Wärme hergestellten Lösungen verharren leicht im Zustande der Uebersättigung. Die Substanz ist eine Verbindung nach festen Verhältnissen, denn ein Ueberschuss des einen oder anderen der beiden Bestandtheile scheidet sich beim Erkalten aus. Eine in der Kälte hergestellte Mischung gleicher Moleküle Borsäure und Natriumsalicylat röthet Lakmus und bräunt Curcuma; nach kurzem Sieden treten diese Reactionen nicht mehr ein. Das Salz ist auch neutral gegen Phenolphthaleïn und Methylorange; die Borsäure in demselben vermag weder Baryum noch Calcium, Kupfer oder Quecksilber aus ihren Salzen zu fällen. Die Borsalicylsäure vermag im freien Zustande nicht zu existiren; wird das Natriumsalz angesäuert, so erhält man eine Mischung von Borsäure und Salicylsäure. Darum giebt das Salz stets die violette Färbung mit Eisenchlorid, weil dieses stets sauer ist.

Schertel.

**Trianilidodinitrobenzol und einige verwandte Verbindungen, von C. Loring Jackson und H. N. Hermann** (*Americ. Chem. Journ.* 6, 35—43). In einer früheren Arbeit (*diese Berichte* 26, Ref. 10) wurden zwei Modificationen des Anilidotrinitrophenyltartronsäureesters beschrieben, eine rothe bei 143° schmelzende und eine gelbe vom Schmp. 122°. Um diese Isomerie aufzuklären, wurde nach entsprechenden Verbindungen geforscht und dabei vorläufig folgende Ergebnisse gewonnen. — Trianilidodinitrobenzol. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisirt diese Verbindung entweder in orangefarbenen, nahezu quadratischen Prismen oder in flachen, monoklinen Prismen von der Farbe des neutralen Kaliumchromates, welche meist von zwei Flächen, seltener von einer rechtwinkligen Endfläche begrenzt sind. Bei 140° wird die gelbe Modification roth und schmilzt wie die orangegelbe bei 179°. Die gelben

Krystalle entstehen vorzugsweise, wenn in der Mischung des Lösungsmittels Benzol vorherrscht. Die Bestimmung der Moleculargewichte beider Modificationen nach Raoult erwies, dass beide Substanzen nicht polymer sind; vermuthlich liegt nur Dimorphie vor. — Lässt man Trianilidodinitrobenzol aus einer Mischung von Alkohol und Benzol krystallisiren, so erhält man dunkelrothe, wohlgeformte, kurze Prismen des monoklinen Systems. Dieselben stellen ein Additionsproduct des Trianilidodinitrobenzols mit Chloroform dar von der Zusammensetzung  $C_6H(C_6H_5NH)_3(NO_2)_2 \cdot CHCl_3$ . Das Chloroform entweicht aus dieser Verbindung zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber erst bei  $100^\circ$ . — Triparatoluidodinitrobenzol, durch Erhitzen von Tribromdinitrobenzol mit Paratoluidin erhalten, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Benzol in charakteristischen, rhombischen Tafeln von dunkel braunrother Farbe und schmilzt bei  $197^\circ$ . Kocht man dieselben mit Alkohol, so scheiden sich beim Abkühlen der alkoholischen Lösung gelbe fadenförmige Krystalle aus, welche bei  $180^\circ$  roth werden und bei  $197^\circ$  schmelzen. Sie haben dieselbe Zusammensetzung wie die braunrothen. Die Verbindung tritt auch mit Chloroform zu einem in langen braunrothen Tafeln krystallisirenden Additionsproduct zusammen. — Triorthoanilidodinitrobenzol bildet rothe, spitze Nadeln, die bei  $243^\circ$  schmelzen. In einer gelben Modification scheint es nicht aufzutreten.

Schertel.

**Die polymeren Modificationen des Acetaldehyds, Paraldehyd und Metaldehyd**, von W. R. Orndorff und J. White (*Americ. Chem. Journ.* 16, 43—70.) Der Angabe von Harriot und Oekonomides, dass Metaldehyd ebenso wie Paraldehyd durch die Molecularformel  $(C_2H_4O)_3$  dargestellt werde, ist von Zecchini (*diese Berichte* 26, Ref. 185) widersprochen worden. Verff. bestimmten die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen frisch bereiteten Metaldehyds in Phenol und Thymol, woraus sich für diese Modification des Aldehyds das Moleculargewicht  $132 = 3(C_2H_4O)$  ergab. Frisch dargestellter reiner Metaldehyd kann in Phenol oder Thymol gelöst werden, ohne Veränderung zu erleiden. Nachdem solch eine Lösung zu mehreren Gefrierpunktsbestimmungen gedient hatte, konnte man den darin enthaltenen Metaldehyd quantitativ dadurch wiedergewinnen, dass man das Lösungsmittel durch Aether wegnahm. — Auch die Dampfdichte wurde nach Hofmann's Verfahren bestimmt, indem nach dem Vorgange von Harriot und Oekonomides der aus dem siedenden Metaldehyd regenerirte Aldehyd gemessen und in Rechnung gesetzt wurde. In zwei Versuchen wurde die Dampfdichte auf  $H_2$  bezogen = 64.22 und 70.12 gefunden (berechnet 66.00) — Metaldehyd erfährt im Laufe der Zeit eine Umwandlung, besonders rasch, wenn er aus Chloroform krystallisirt war; eines der dabei ent-

stehenden Producte ist Paraldehyd, welcher sich durch seinen Geruch zu erkennen giebt. Wird ein älteres Präparat von Paraldehyd gepulvert auf Fließpapier ausgebreitet, bis der Geruch nach Paraldehyd verschwunden ist und von dem Rückstande das Moleculargewicht bestimmt, so findet man, dass dasselbe auf 176 gestiegen ist, entsprechend einem Tetraldehyd  $(C_2H_4O)_4$  (vergl. auch Tröger, *diese Berichte* 25, 3316 und Friedel, *ebenda* 26, Ref. 775). Dieser gleicht ganz dem Metaldehyd, seine Krystalle haben dieselbe Form, doch sind sie trübe und undurchsichtig. — Paraldehyd und Metaldehyd müssen sonach wegen gleicher Moleculargröße und gleichen chemischen Verhaltens gleiche Structurformeln bei Darstellung derselben in einer Ebene erhalten. Es wird aber eine Stereoisomerie zwischen denselben vorliegen. Paraldehyd erscheint als die stabilere Verbindung — er hat nach Louguinine die grössere Verbrennungswärme und seine Umwandlung in Metaldehyd geht nach Friedel durch Wärmezufuhr vor sich — deshalb wird ihm die Cistransform, dem Metaldehyd die Cisform zugetheilt.

Schertel.

**Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Urethane**, von F. Lengfeld und J. Stiegler (*Americ. Chem. Journ.* 16, 70—78). Wird eine Mischung gleicher Moleküle Phenylurethan und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt bei  $55^\circ$  eine langsame Entwicklung von Chloräthyl ein. Man lässt die Reaction bei der angegebenen Temperatur sich vollenden, kühlt die Flasche mit Eis und Salz und versetzt mit kaltem Ligroin, welches über Natrium destillirt ist. Es scheidet sich ein Oel aus, welches rasch zu einer Masse weisser Krystalle erstarrt. Dieselben schmelzen bei  $53—55^\circ$ , zerfallen zwischen  $90—100^\circ$  in Chlorwasserstoff und isocyansaures Phenyl und besitzen den Geruch und die Eigenschaften des Chlorformanilids,  $C_7H_5NOCl$ . Hentschel giebt für diese Verbindung den Schmelzpunkt  $45^\circ$  an. Ein nach seiner Methode dargestelltes Präparat schmolz aber erst bei  $58—59^\circ$ , war jedoch im Uebrigen mit dem beschriebenen identisch. Die erste Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylurethan muss zur Bildung einer Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CCl_2 \cdot OC_2H_5$  führen; aus dieser spaltet sich, wie beobachtet, Chloräthyl ab, und man erhält  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown O \end{matrix}$ . — Das Aethylanilido-

chlorformiat,  $C_6H_5N:C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown O \end{matrix} \cdot C_2H_5$ , welches ohne Zersetzung bei  $115^\circ$  im Vacuum siedet, ist dem Phenylisocyanat ähnlich constituirt. Wenn es sich mit Chlorwasserstoff verbindet, so darf man hoffen, die intermediäre Verbindung  $C_6H_5NH \cdot C \begin{matrix} \diagup Cl_2 \\ \diagdown O \end{matrix} \cdot C_2H_5$  zu gewinnen. In der That vereinigt sich Aethylanilidochlorformiat bei  $-15^\circ$  mit trockenem



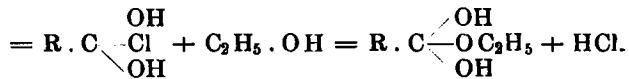
Salzsäuregas, um aber bei derselben Temperatur wieder in Chloräthyl und Chlorformanilid zu zerfallen. Es wird nun vermuthet, dass die Bildung und der Zerfall der intermediären Verbindung  $C_6H_5.NH.C.Cl.Cl.O C_2H_5$  vorbildlich sei für eine Anzahl bisher unerklärter

Reactionen. Die Imidoäther  $R.C \begin{matrix} \nearrow NR \\ \searrow OR \end{matrix}$  vereinigen sich mit Salzsäure

zu Verbindungen, welche bisher als Salze gegolten haben. Beim Erhitzen verlieren sie aber Chloräthyl und bilden Säureamide. Diese Umwandlung erklärt sich leichter, wenn das Additionsproduct mit

Chlorwasserstoff als  $R.C \begin{matrix} \nearrow NHR \\ \searrow Cl \\ \quad O C_2H_5 \end{matrix}$  ( $= R.CO.NHR + C_2H_5Cl$ ) an-

gesehen wird. Auch die Aetherificirung und Verseifung durch Halogenwasserstoffsäuren lässt sich ähnlich betrachten:



Schertel.

Ueber die Einwirkung von metallischem Natrium auf  $\gamma$ -Brompropylphenyläther, von W. Ssolonina (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894, [1], 1—5). Die begonnene Untersuchung dieser Einwirkung veröffentlicht Verf. nur in Anbetracht der über den gleichen Gegenstand erschienenen Arbeit von Funk (*diese Berichte* 26, 2570). Den  $\gamma$ -Brompropylphenyläther,  $CH_2BrCH_2CH_2OC_6H_5$ , stellte er nach Lohmann (*diese Berichte* 24, 2632) aus Trimethylenbromid und Natriumphenolat dar, wobei er 35 pCt. der theoretischen Menge des Aethers erhielt, der unter 200 mm Druck bei  $211-212^\circ$  überging. Der Aether wurde allmählich unter Abkühlung zu der theoretischen Menge von zerkleinertem Natrium zugefügt, das sich unter einer Schicht von absolutem Aethyläther befand. Die Reaction verlief ziemlich schnell. Nach einigen Tagen wurde die ätherische Lösung von dem Niederschlag, der aus Bromnatrium und Natriumphenolat bestand, abfiltrirt. Im Filtrat erschienen Krystalle von Natriumphenolat, die sich in der unteren wässrigen Schicht allmählich lösten. Von der abgetrennten ätherischen Schicht wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, der Aether abdestillirt und der dickflüssige Rückstand wiederholt aus 95 pCt. Weingeist umkrystallisirt. Die erhaltenen langen feinen Nadeln schmolzen bei  $83^\circ$  und erwiesen sich der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung nach als der Diphenyläther des Hexamethylenglycols,  $C_6H_{12}(OC_6H_5)_2$ . Die Ausbeute war sehr gering, denn als Hauptproduct erwies sich immer Natriumphenolat. Die Mutterlaugen enthielten viel unveränderten  $\gamma$ -Brompropylphenyl-

äther, nach dessen Abdestilliren mit Wasserdampf durch Krystallisation aus Weingeist eine neue Menge der bei  $83^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Die letzten Mutterlauge schieden eine sehr geringe Menge Diphenyläther des Trimethylenglycols,  $C_6H_5(OC_6H_5)_2$ , aus. Der Diphenyläther des Hexamethylenglycols gab beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure im Rohre auf  $105-110^{\circ}$  Hexamethylenjodid,  $C_6H_{12}J_2$ , eine farblose, bald sich bräunende Flüssigkeit, die bei  $+2^{\circ}$  zu einer krystallinischen, bei  $+6^{\circ} -7^{\circ}$  wieder schmelzenden Masse erstarrte. Das durch Erwärmen auf  $150^{\circ}$  erhaltene Hexamethylenbromid,  $C_6H_{12}Br_2$ , destillirte unzersetzt zwischen  $240-247^{\circ}$ .

Jawein.

Ueber das Verhalten der Säurechloranhydride zu Olefinen in Gegenwart von Zinkchlorid, von J. Kondakow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894, [1], 5—20). Trimethyläthylen reagirt in Gegenwart von sehr wenig Zinkchlorid mit Acetylchlorid, das in äquivalenter Menge gewonnen wurde, unter so bedeutender Wärmeentwicklung, dass das Gemisch in heftiges Sieden geräth und abgekühlt werden muss. Das Reactionsproduct wurde in Eiswasser gegossen, mit Alkali neutralisirt und nach dem Abtrennen der Oelschicht destillirt. Auf dem wässrigen Destillat schwamm beim Uebersättigen mit Pottasche eine leichte Schicht mit Ketongeruch, die nun weiter allein oder zugleich mit der in Wasser unlöslichen Schicht untersucht wurde. Als Resultat ergab sich, dass Trimethyläthylen und Acetylchlorid direct in Verbindung getreten waren und die beiden  $\beta$ -Monochlorketone,  $(CH_3)_2CClCH(CH_3)COCH_3$  und  $(CH_3CH_2)(CH_3)CClCH_2COCH_3$ , gebildet hatten. Beim Destilliren verloren dieselben Chlorwasserstoff und gingen in die niedriger siedenden, ungesättigten Ketone,  $(CH_3)_2C:C(CH_3)COCH_3$  und  $(CH_3CH_2)CH_3C:CHCOCH_3$  über, die dann während der Reaction weiter in Aceton und Methyläthylketon zerfielen. Die beiden letzteren entstanden in desto geringerer Menge, je geringer die Wärmeentwicklung während der Reaction war. Die  $\beta$ -Chlorketone gaben beim Vermischen mit der doppelten Menge von Phenylhydrazin ein krystallinisches Hydrazon, das bei  $140^{\circ}$ , unter Abgabe von Chlorwasserstoff, Tetramethylphenylpyrazolin bildete — ein neues Beispiel des directen Ueberganges eines gesättigten Ketons in ein Pyrazolin. Die Entziehung von Chlorwasserstoff aus den Chlorketonen liess sich am besten durch Aetzkali bewirken. Das erhaltene Gemisch der beiden ungesättigten Ketone ging zwischen  $143^{\circ}$  und  $153^{\circ}$  über und wurde durch weiteres Fractioniren in zwei Antheile zerlegt: den grösseren zwischen  $143$  bis  $147^{\circ}$  und einen ganz unbedeutenden, der von  $147-153^{\circ}$  siedete. Mit Brom verband sich das ungesättigte Keton  $C_7H_{12}O$  sehr energisch und ging mit Chlorwasserstoffhydroxylamin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Aetznatron vollständig in das Oxim über,

das unter 31 mm bei 106—110° siedete und mit Brom die krystallinische, bei 92—93° schmelzende Verbindung  $C_7H_{12}NHOBr_2$  bildete. Bei der Destillation mit schwacher Schwefel- oder Salzsäure zerfiel das Keton in Aceton und Methyläthylketon. — Analog dem Trimethyläthylen treten in Gegenwart von Zinkchlorid mit dem Acetylchlorid auch Isobutylen und asymmetrisches Methyläthyläthylen in Verbindung. Aus dem Isobutylen wurde, neben einer geringen Menge von Aceton und gesättigtem  $\beta$ -Chlorketon, fast ausschliesslich Mesityloxyd gefunden. In Anbetracht seiner früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 26, Ref. 1012) hatte Verf. zunächst vorausgesetzt, dass nur diejenigen Olefine mit Acetylchlorid reagiren werden, die an der doppelten Bindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, es erwies sich jedoch, dass auch das andere Methyläthyläthylen und Propylen dieser Reaction unterliegen. Bringt man in Gegenwart von etwas Zinkchlorid symmetrisches Methyläthyläthylen und Acetylchlorid in molecularem Verhältniss zusammen, so erhält man als in Wasser unlösliche Reactionsproducte: secundäres Amylchlorid vom Siedepunkt 104—106°, ein gesättigtes, zwischen 194—200° siedendes Chlorketon und ein bei 153—159° übergehendes, ungesättigtes Keton,  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)COCH_3$ , das durch Säuren in Propionaldehyd und Methyläthylketon gespalten wird. Bei den Versuchen mit Propylen wurde dieses so lange in Zinkchlorid enthaltendes Acetylchlorid (unter Abkühlung) geleitet, als noch Absorption stattfand, worauf das dunkel gefärbte Reactionsproduct in Wasser gegossen wurde. Die Reaction geht in der Weise vor sich, dass zunächst im  $\beta$ -Chlorketon das Chlorhydrin des Hydracetylacetons,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2COCH_3$ , vom Siedepunkt 159—160° entsteht, das dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Aethylidenaceton,  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ , bildet. Gleichzeitig entsteht infolge von Addition des sich abspaltenden Chlorwasserstoffs zu Propylen Isopropylchlorid. Alle diese Producte erhält man aber nur in geringer Menge, denn das Hauptproduct ist ein schweres, in Wasser unlösliches Oel, das eine aromatische Verbindung zu sein scheint und wahrscheinlich aus dem Chlorhydrin des Hydracetylacetons entsteht. Die Ursache der so leicht stattfindenden Addition von Olefinen zu Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid sieht Verf. in der Vermittelung von zunächst entstehender Doppelverbindung zwischen Zinkchlorid und dem Säurechloranhydride, deren Isolirung jedoch noch nicht gelungen ist. Zinkchlorid löst sich in Acetylchlorid unter starker Erwärmung und es erscheinen Krystalle, die wohl die fragliche Doppelverbindung sind.

Jawein.

Ueber die Hydrogenisation von normalem Propylbenzol und über Pentabrompropylbenzol, von A. Tschitschibabin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 [1], 40—45). Je 1 ccm

normalen Propylbenzols vom Siedepunkt  $157^{\circ}$  wurde mit je 20 ccm (bei  $0^{\circ}$  gesättigter) Jodwasserstoffsäure im Rohre 24 Stunden lang auf  $270\text{--}280^{\circ}$  erwärmt. Das erhaltene Hydrogenisationsproduct wurde destillirt, mit kalter, rauchender Salpetersäure behandelt und fractionirt. Etwa  $\frac{1}{4}$  des ganzen Products ging zwischen  $140^{\circ}$  und  $142^{\circ}$  über und erwies sich als der Kohlenwasserstoff,  $C_9H_{18}$ . Als zu den nächsten Versuchen auf dieselbe Menge Jodwasserstoff 0.6 ccm Propylbenzol genommen wurde, erhielt man bedeutend mehr, ungefähr die Hälfte des Products, die bei  $140\text{--}142^{\circ}$  destillirte. Analyse und Dampfdichte des über Natrium destillirten Kohlenwasserstoffs bestätigten die gegebene Formel. Das specifische Gewicht war 0.7819 bei  $0^{\circ}$ . -- Versetzt man normales Propylbenzol mit Aluminiumbromid enthaltendem Brom, so geht eine energische Reaction vor sich und nach einigen Stunden erstarrt die ganze Masse. Nach dem Auswaschen mit Petroleumäther und dem Krystallisiren aus Benzol oder Alkohol erhält man dann Pentabrompropylbenzol,  $C_9Br_5H_7$ , in monoklinen Krystallen vom Schmp.  $96\text{--}97^{\circ}$ . Ganz anders verhält sich der Kohlenwasserstoff,  $C_9H_{18}$ . Aluminiumbromid enthaltendes Brom wirkt zunächst energisch ein, aber die Reaction ist selbst am nächsten Tage noch nicht beendigt. Das Hauptproduct ist eine harzige Masse, aus der die Isolirung der entstandenen Krystalle nur mit Mühe mittels Auswaschen mit Aether und Krystallisiren aus Alkohol gelingt. Die Krystalle scheinen Tribrompseudocumol,  $C_9H_9Br_3$ , zu sein. Gegen die Identität des Kohlenwasserstoffes,  $C_9H_{18}$ , mit Hexahydropseudocumol spricht nach Verf. der Unterschied in den Siedepunkten:  $140\text{--}142^{\circ}$  und  $135\text{--}138^{\circ}$ .

Jaweln.

**Tragantähnliches Gummi aus Ostafrika**, von C. Hartwich (*Arch. d. Pharm.* 282, 43—50). Das Gummi, welches grösstentheils aus Bassorin besteht, stammt nach der vorliegenden Untersuchung wahrscheinlich von einer Sterculiacee ab.

Freund.

**Ueber Flores Koso**, von M. Leichsenring (*Arch. d. Pharm.* 282, 50—65.) Das von E. Merck aus den Kosoblüthen isolirte, in gelben Nadeln krystallisirende Kosin, welches nach mehrfachem Umkrystallisiren bei  $148^{\circ}$  schmilzt und, nach des Verf. Analysen, die Zusammensetzung  $C_{23}H_{30}O_7$  besitzt, ist physiologisch unwirksam. Der wirksame Bestandtheil lässt sich der Droge durch Extraction mit Aether entziehen. Bei der Aufarbeitung dieses Extractes wurde ausser einem in weissen Nadeln krystallisirten, bei  $176^{\circ}$  schmelzenden und als »Protokosin« bezeichneten Körper, welcher sich auch unwirksam erwies, eine amorphe, stark giftige Substanz, das Kosotoxin, isolirt. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht löslich. Auch von freien und kohlensauern Alkalien wird es gelöst. Auf Kupfer- und

Silberlösung wirkt es reducierend. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wie auch durch Kochen mit Kalilauge wird es unter reichlicher Bildung von Isobuttersäure zersetzt. Die amorphe Substanz, für welche Verf. die Formel  $C_{26}H_{34}O_{10}$  vorschlägt, liefert bei der Behandlung mit Baryt etwa 20 pCt. des krystallisirten Kosins. Freund.

**Zur Darstellung der Glyoxylsäure, von C. Böttlinger** (*Arch. d. Pharm.* 232, 65—67). Die von Debus gegebene Vorschrift zur Darstellung der Glyoxylsäure empfiehlt Verf. folgendermassen abzuändern: Je 100 ccm. nicht über 5<sup>o</sup> warmer Salpetersäure, spec. Gew. 1.48, werden mit 27 ccm Wasser vorsichtig bedeckt und dann werden 50 ccm absoluten Alkohols eingetragen. Freund.

**Untersuchungen über die Secrete, von A. Tschirch.**  
**7. Studien über den Perubalsam und seine Entstehung, von H. Trog** (*Arch. d. Pharm.* 232, 70—98). Die Ergebnisse der Untersuchung werden in folgenden Worten zusammengefasst: Der flüssige Theil des Perubalsams, das Cinnamon, besteht zum grössten Theil aus Benzoësäurebenzylester und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimmtsäurebenzylester. Styracin und freier Benzylalkohol konnten nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Zimmtsäurephenylpropylester. Nachgewiesen wurden aber freie Zimmtsäure und Vanillin, dagegen nicht freie Benzoësäure. Das Harz ist ein Ester. Durch Verseifung wird derselbe in Zimmtsäure neben wenig Benzoësäure und in einen gerbstoffartigen Harzalkohol, das Peruresinotannol, gespalten von der Formel  $C_{18}H_{20}O_5$ . Aus ihm wurden folgende Derivate dargestellt: 1) Peruresinotannolkalium,  $C_{18}H_{19}O_5K$ , 2) Acetylderivat,  $C_{18}H_{19}O_5 \cdot C_2H_3O$ , 3) Benzoylderivat,  $C_{18}H_{19}O_5 \cdot C_7H_5O$ , 4) Cinnamylderivat.

**8. Ueber das Galbanumharz, von A. Conrady** (*Arch. d. Pharm.* 232, 98—130). Das untersuchte Material enthielt 9.5 pCt. ätherischen Oeles, 63.5 pCt. in Spiritus lösliches Harz und 27 pCt. Unreinigkeiten und Gummi. Das Reinharz lieferte etwa 0.25 pCt. freies Umbelliferon; ausserdem enthält es circa 20 pCt. von letzterer Verbindung in Form des Galbaresinotannoläthers, der durch andauernde Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure sich verseifen liess. Das Galbaresinotannol giebt wie die anderen Resinotannole Gerbstoffreactionen; bei der Behandlung mit Salpetersäure entstand Camphersäure, was auf Beziehungen zu den Terpenen hindeutet. Freund.

**Oel der Samen von Bilsenkraut, von H. Schwanert** (*Arch. d. Pharm.* 232, 130—136). Das untersuchte Oel besteht hauptsächlich aus Olein neben wenig Palmitin, und ist frei von Alkaloiden; es gehört zu den nicht trocknenden Oelen. Freund.

**Ueber das Canadin, ein drittes Alkaloid des Rhizoms von Hydrastis canadensis, von E. Schmidt** (*Arch. d. Pharm.* 232, 136—154). Das Alkaloid lässt sich mit Hülfe des schwer löslichen

Nitrats aus dem Robhydrastin abscheiden. Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 132.5°, die sich im Licht allmählich gelb färben. Während Deichmann für das Canadin die Formel  $C_{21}H_{21}NO_4$  aufstellte, führen die Analysen des Verf. zu der Formel  $C_{20}H_{21}NO_4$ . Das Alkaloïd geht bei der Behandlung mit Jodlösung in Berberin über und ist daher als Tetrahydroberberin zu betrachten. Mit dem aus Berberin durch Reduction entstehenden Tetrahydroderivat ist das neue Alkaloïd isomer. Die gut krystallisirten Salze, zumal das Nitrat, Chlor- und Bromhydrat, sind bei Gegenwart überschüssiger Säuren schwer löslich, das Sulfat dagegen ist ziemlich leicht löslich. Analysirt wurden  $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot H_2SO_4$ , grosse farblose tafelförmige Krystalle;  $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl$ , Blättchen;  $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HNO_3$ , Blättchen;  $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , gelber amorpher Niederschlag;  $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot HAuCl_4$ , rothbraune Flocken;  $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3J$ , Krystalle vom Schmp. 228—232°. Das Canadin enthält zwei Methoxygruppen.

Freund.

Ueber ein saures Kupfersalz der Chinolinsäure, von J. Boeseken (*Rec. trav. chim.* 12, 253). Chinolinsaures Kupfer verwandelt sich beim Kochen mit Salpetersäure (1.2) in ein krystallinisches, saures Salz von der Zusammensetzung  $C_{14}O_8N_2H_8Cu + H_2O$ .

Freund.

Ueber eine partielle, durch Kochen bewirkte Zersetzung des Bieres, der Würze und des Hopfens und ihre Beziehung zur Wägung der Kohlensäure und Auffindung der schwefligen Säure, von H. Elion (*Rec. trav. chim.* 12, 255—261). Verf. hat beobachtet, dass bei längerem Kochen des Bieres eine Zersetzung vor sich geht, als deren Producte Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auftreten. Handelt es sich um Bestimmung des Kohlensäuregehaltes im Bier, so empfiehlt es sich, nur fünf bis zehn Minuten zu kochen.

Freund.

Krystallisirte Ammoniakderivate der Kohlenhydrate, von C. A. Lobry de Bruyn und A. P. N. Franchimont (*Rec. trav. chim.* 12, 286—289). Aus der Lösung von *d*-Glucose in methylalkoholischem Ammoniak scheidet sich *d*-Glucosamin aus; auch andere Zuckerarten liefern, in dieser Weise behandelt, krystallisirte Derivate, welche weiter untersucht werden.

Freund.

Synthese des Dioxims des Oxanilids, von A. F. Holleman (*Rec. trav. chim.* 12, 290). Dithiooxanilid,  $(CSNH C_6H_5)_2$ , liefert mit Hydroxylamin dieselbe Verbindung,  $(C_6H_5NH \cdot C = N \cdot OH)_2$ , welche Verf. früher bereits aus dem sogenannten Dibromnitroacetonitril und Anilin erhalten hat.

Freund..

Ueber die Dinitroalkylsäuren von Frankland, von A. P. N. Franchimont und H. van Erp [vorl. Mitth.] (*Rec. trav. chim.* 12

330). Das durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkmethyl von Frankland erhaltene Dinitromethylat des Zinks liefert, wenn man es mit Schwefelsäure zersetzt und dann ausäthert, eine Verbindung, welche verschieden ist von Methylnitramin,  $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{NO}_2$ . Freund.

### Analytische Chemie.

Ueber eine neue pyknometrische Dichtebestimmungsmethode der weichen Fette, von Z. Zawatkiewicz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 132—138). Die Methode gestattet es, die Dichte bei der gewöhnlichen Arbeitstemperatur von  $15^\circ$  zu bestimmen und beruht darauf, dass ein Pyknometer derart mit dem geschmolzenen Fett gefüllt wird, dass bei seiner Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur jede Schwankung der Dichte sofort ausgeglichen wird, da bei der geringsten Contraction des abgekühlten Fettes sofort Nachfüllung erfolgt. Siehe die Zeichng. im Original. Gabriel.

Apparat zu fractionirten Destillationen, von M. Otto (*Bull. soc. chim.* [3], 11 197—200). Der Apparat besteht aus einer Anzahl eiförmiger Glasgefäße, welche durch Röhren von verschiedenem Durchmesser mit einander verbunden und unter einem Winkel von etwa  $20^\circ$  ansteigend angeordnet sind. Die in jedem dieser Gefäße condensirten Flüssigkeiten dienen zum Waschen der nachfolgenden Dämpfe und fließen, wenn sie durch die Dämpfe nicht wieder verflüchtigt werden, in das vorhergehende Gefäß und zuletzt in den Destillirkolben zurück. Die dem Originale eingefügte Zeichnung giebt deutlichen Begriff von der Wirkung dieses Apparates. Schertel.

Extractionsapparat für Flüssigkeiten, von A. Kurbatow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1894 (1), 39). Derselbe ist eine Modification des Soxhlet'schen Extractionsapparats, in dem das Abzugsrohr nicht am Boden, sondern am oberen Theile angebracht ist, und in dem die sich im Kühler verflüssigende Extractionsflüssigkeit durch einen eingestellten Trichter auf den Boden geleitet wird. Der Apparat ist für Lösungsmittel bestimmt, die leichter als die zu extrahirende Flüssigkeit sind, z. B. zum Extrahiren von Fett aus Milch mittels Aether. Jawein.

Zum Nachweise der Glyoxylsäure, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 1—3). Glyoxylsäure vereinigt sich mit Dimethylanilin zu Krystallen, die sich beim Kochen mit Quecksilberchlorid