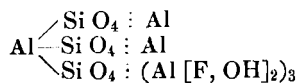


schwarze Modification übergeht; in gewissem Sinne besteht eine Analogie zwischen dem farblosen Phosphor und dem gelben Arsen.

Foerster.

**Chemische Untersuchung des Topases**, von P. Jannasch und J. Locke (*Zeitschr. f. anorg. Chem.* 6, 321—326). Aus der Analyse verschiedener Topase, bei welcher das Aufschliessverfahren mit Bleioxyd (*diese Berichte* 27, Ref. 423) werthvolle Dienste leistete, sind Verff. für den Topas zu der Formel



gelangt, welche gleichzeitig seinen Beziehungen zu krystallographisch und optisch sich ähnlich verhaltenden Mineralien Rechnung trägt.

Foerster.

## Organische Chemie.

**Vergleichende Untersuchung der Nitrobenzoësäuren**, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 118, 1207—1208). Bildet eine Fortsetzung der letzthin (s. diesen Band S. 463) beschriebenen Versuche und betrifft das Verhalten der genannten Säuren gegen Königswasser, Chromsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Alkohol und Aceton.

Gabriel.

**Ueber die Constitution des Licareols**, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 118, 1208—1211). Durch Oxydation des Licareols vom Sdp. 198° mit Chromsäureschwefelsäure haben Verff. neben unveränderter Substanz Aceton, Licareol (= Licarhodal) vom Sdp. 111—112° [13 mm] Methylheptenon, Ameisensäure, Essigsäure und eine Methylheptenoncarbonsäure, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>OCO<sub>2</sub>H (hellgelb, zähflüssig) erhalten; bei Anwendung grösserer Mengen von Chromsäureschwefelsäure wurden Ameisensäure, Essigsäure (keine höheren flüchtigen Fettsäuren) und Terebinsäure beobachtet. Das Licareol oder Licarhodal liefert ein Oxim C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO vom Sdp. 145° [12 mm], welches ein Nitril vom Sdp. 110—111° [13 mm] ergibt. Aus Licareol und *p*-Amidophenol entsteht eine Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH vom Smp. 123.5°, während der entsprechende Körper aus Citral (Limal) bei 116° schmilzt. Das erhaltene Methylheptenon ist mit dem früher beschriebenen CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s. diesen Band S. 367) identisch. Verff. ertheilen im Hinblick auf

diese Beobachtungen dem Licareol die Constitutionsformel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ , in welcher ein asymmetrisches Kohlenstoffatom der beobachteten Activität Rechnung trägt. Somit entstehen aus dem activen Licareol und dem inactiven Lemonol (Geraniol) fast die gleichen Oxydationsproducte, doch sind die erhaltenen Aldehyde im Hinblick auf ihre *p*-Amidophenolverbindung von einander verschieden.

Gabriel.

Ueber die Schmelzpunkte einiger Phenole und ihrer Benzoate, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 118, 1211 bis 1213).

	Phenole		Zugehörige Benzoate	
	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.
Phenol	42.5—43°	178.5°	69°	298—9°
<i>o</i> -Kresol	30°	188.5°	fl.	307°
<i>m</i> - »	4°	200°	54°	313—4°
<i>p</i> - »	36.5°	199°	71.5°	315.5—316°
<i>o</i> -Aethylphenol	fl.	202—3°	38°	314—5°
<i>m</i> - »	—4°	214°	52°	322—3°
<i>p</i> - »	45—46°	218.5—219°	59—60°	328°
<i>o</i> -Xylenol (1,2,3)	73°	212—213°	58°	326—7°
» » (1,2,4)	65°	222°	58.5°	333°
<i>p</i> - »	75°	208—9°	61°	318—9°
<i>m</i> - » (1,3,4)	25°	208—209°	38.5°	321°
» » (1,3,5)	63°	218°	24°	326°

Gabriel.

Ueber die Rectification des Alkohols, von E. Sorel (*Compt. rend.* 118, 1213—1215).

Gabriel.

Ueber den Milchsaft des Lackbaumes, von G. Bertrand (*Compt. rend.* 118, 1215—1218). Durch Einschnitte in die Rinden verschiedener Rhusarten (Anacardieen) wird im südöstlichen Asien ein Milchsaft gewonnen, welchen Chinesen und Japaner zum Schwarzlackiren der Möbel verwenden. Dieser Milchsaft (So'n-mat-Dâu) sieht wie hellgelbe, fast weisse, dicke Sahne aus, bleibt in ganz gefüllten, verschlossenen Flaschen lange unverändert, oxydirt sich dagegen schnell an der Luft, indem er sich bräunt und in wenigen Minuten mit einer tiefschwarzen unlöslichen Haut überzieht. Behandelt man den Milchsaft mit Alkohol, so tritt die Veränderung nicht ein, und es bleibt ein Theil ungelöst, der chemisch mit Gummi identisch ist und daneben eine eigenthümliche Diastase (Laccase) enthält; im alkohollöslichen Antheil befindet sich ein wasserunlösliches Oel, das Laccol, welches sich an der Luft sehr leicht unter Röthung und Verharzung, noch leichter bei Anwesenheit von Alkalihydraten unter Schwärzung oxydirt und auf der Haut Röthung und Ausschlag hervorruft. Im natürlichen Product ist Gummi und Laccase in wenig

Wasser gelöst, Laccol als Emulsion vorhanden: die eigentliche Lackbildung erfolgt nachweislich dadurch, dass Sauerstoff und Laccase auf das Laccol einwirken.

Gabriel.

**Neue Derivate des Cyanessig- und Cyanbernsteinsäureesters**, von L. Barthe (*Compt. rend.* 118, 1268—1271). 50 g  $\beta$ -Brompropionsäureester vom Sdp. 135—136° (50 mm), welcher in der Weise hergestellt war, dass aus Acrolein und Bromwasserstoff  $\beta$ -Brompropionaldehyd bereitet, dieser zur Säure oxydirt und letztere esterificirt wurde, werden mit 31 g Cyanessigester und einer Lösung von 63 g Natrium in 100 g Alkohol etwa 24 Stunden lang gekocht; aus dem Reactionsproduct liessen sich etwa 8—9 g Cyanglutar-säureester  $C_2H_5CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$  vom Sdp. 198° bei 0.05 m Druck isoliren. In ähnlicher Weise wird aus Brom-*i*-buttersäureester (Sdp. 163.6°) und Natriumcyanessigester der Dimethylcyanbernsteinsäureester  $(C_2H_5CO_2 \cdot C(CN)H \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5)$  vom Sdp. 186.5° gewonnen. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Cyantricarallylsäureester mit starker Salzsäure wurde Tricarallylsäure und durch 16 Monate langes Stehenlassen einer holzgeistigen, mit Salzsäure gesättigten Lösung von Cyantricarallylsäuremethylester der Tricarallylsäuremethylester (Sdp. 228° bei 0.045 m Druck) erhalten.

Gabriel.

**Verbindungen des Pyridins mit Permanganaten**, von T. Klobb (*Compt. rend.* 118, 1271—1273). Ebenso wie mit Ammoniak (vergl. diese Berichte 19, Ref. 740) verbinden sich Permanganate mit Pyridin; die Verbindungen sind krystallinische, mehr oder minder in Wasser, sehr leicht in Pyridin lösliche Niederschläge und sind schwach explosiv. Verf. beschreibt folgende Körper:  $AgMnO_4 \cdot 2C_5H_5N$  (violet),  $2AgMnO_4 \cdot 5C_5H_5N$  (violet), ferner 4 Salze  $RMn_2O_8 \cdot 4C_5H_5N$ , in welchen  $R = Cu, Cd, Zn, Ni$ .

Gabriel.

**Ueber Verbindungen vom Typus des Brechweinsteins**, von P. Adam (*Compt. rend.* 118, 1273—1275). Die Theorien über die genannten Verbindungen laufen hinaus auf die Beantwortung der Frage: fungiren Antimonigsäurehydrat, Eisenoxydhydrat und Borsäure in jenen Körpern wie Säuren oder wie Basen. Nach der Ansicht von Jungfleisch ist ersteres der Fall. Die vorliegende Arbeit ist dazu bestimmt, diese Ansicht durch Beschreibung einiger Reactionen und neuer Verbindungen zu stützen.

Gabriel.

**Ueber die Einwirkung des Trioxymethylens auf Alkohole bei Gegenwart von Eisenchlorid und über die dabei entstehenden Methylenverbindungen**, von A. Trillat und R. Cambier (*Compt. rend.* 118, 1277—1280). Verf. hat aus äquimolecularen Mengen von Trioxymethylen und einem Alkohol durch 2—10 stündiges Erhitzen mit 1—4 pCt. Eisenchlorid Methylal resp. Homologe und

ähnliche Methylenverbindungen bereitet. So erhielt er aus gesättigten Alkoholen: Methylal; Methylendiäthyläther  $\text{CH}_2(\text{O C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Sdp.  $74-75^\circ$ ,  $d_{16^\circ} = 0.8338$ ); Methylendipropyläther  $\text{CH}_2(\text{O C}_3\text{H}_7)_2$  (Sdp.  $136^\circ$ ,  $d_{14^\circ} = 0.8319$ ); sein Hydrat enthält  $1\text{H}_2\text{O}$ , siedet bei  $90^\circ$  und hat  $d_{14^\circ} = 0.8661$ ); Methylendi-*i*-propyläther  $\text{CH}_2(\text{O C}_3\text{H}_7)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$  vom Sdp.  $79-80^\circ$  und  $d_{14^\circ} = 0.8362$ ; Methylendi-*i*-butyläther, Sdp.  $164^\circ$ ,  $d_{14^\circ} = 0.8302$ , giebt ein Hydrat  $+ 1\text{H}_2\text{O}$  vom Sdp.  $96^\circ$  und  $d_{14^\circ} = 0.8491$ ; Methylendi-*i*-amyläther, Sdp.  $206^\circ$ ,  $d_{14^\circ} = 0.8391$ ; sein Hydrat ( $+ 1\text{H}_2\text{O}$ ) siedet gegen  $90^\circ$ . Methylendihexyläther giebt ein Hydrat vom Sdp.  $174-175^\circ$  und  $d_{15^\circ} = 0.8223$ ; Methylendicaprylälther siedet bei  $289^\circ$  und hat  $d_{15^\circ} = 8477$ . Methylendiallyläther, Sdp.  $138-139^\circ$ ,  $d_{14^\circ} = 0.8948$ . Die Methylenderivate des Aethylen- resp. Propylenglycols  $\text{CH}_2(\text{O CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  resp.  $\text{CH}_2(\text{O C}_3\text{H}_6\text{OH})_2$  siedeten bei  $74-75^\circ$  resp.  $90^\circ$ ; ersteres hat  $d_{25^\circ} = 1.0534$ . Gabriel.

**Mechanismus der Einwirkung des Chlors auf *i*-Butylalkohol**, von A. Brochet (*Compt. rend.* 118, 1280—1282). Wenn man Chlor unter Kühlung in *i*-Butylalkohol einleitet, so bilden sich allmählich zwei Schichten: die obere besteht aus einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Wasser, unverändertem Alkohol und etwas  $\alpha$ -Chlor-*i*-butyraldehyd, die untere aus unsymmetrischem Dichlor-*i*-butyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , welcher sich nachweislich aus  $\alpha$ -Chlor-*i*-butyraldehyd und *i*-Butylalkohol nach der Gleichung  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{COH} + (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$  gebildet hat, bei  $192.5^\circ$  resp.  $83^\circ$  unter 760 resp. 15 mm Druck siedet und durch Wasser bei  $100^\circ$  (ebenso durch Alkalien, Baryt, Kalk) in Salzsäure, Chlorisobutyraldehyd und Di-*i*-butylchlorisobutyral  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{O C}_4\text{H}_9)_2$  vom Sdp.  $218^\circ$  verwandelt wird. Letzteres wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Chlor-*i*-butyraldehyd und *i*-Butylacetat und durch Urethan in Chlor-*i*-butylidenurethan  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH} : (\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  vom Schmp.  $122^\circ$  übergeführt. Gabriel.

**Die sauren Sulfate von Anilin, *o*- und *p*-Toluidin**, werden nach E. Hitzel (*Compt. rend.* 118, 1335—1336) erhalten, wenn man warm gesättigte Lösungen der neutralen Sulfate über concentrirte Schwefelsäure schichtet und das Ganze 12—24 Stunden stehen lässt; im Verlaufe dieser Zeit scheiden sich in der oberen Schicht schöne hygroskopische Krystalle aus, die durch Lösungsmittel sich trüben und zersetzen. Ihre Analyse ergab  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_9\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Gabriel.

**Synthese von Hexamethylenderivaten, Triäthylphloroglucin**, von A. Combes (*Compt. rend.* 118, 1336—1339). Die aus Butyrylchlorid durch Aluminiumchlorid erhaltliche Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  vom Sdp.  $216^\circ$  (15 mm) und Schmp.  $107^\circ$  (vergl. diese Berichte 20, Ref. 251)

ist als Triäthylphloroglucin (Triäthyl-1, 3, 5-cyclohexan-2, 4, 6-trion),  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}$ , aufzufassen und

zwar aus folgenden Gründen: Lässt man auf Butyrylchlorid in Chloroform Chloraluminium wirken, so treten nur 2 Mol. Säurechlorid unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COCl}) \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$  zusammen, denn das Product wird durch Wasser unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und Butyron zersetzt; erst durch Wirkung eines dritten Mol. Butyrylchlorid bildet sich der Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ; letzterer wird durch verdünnte Kalilauge bei 150—160° in Butyron, Kohlensäure und *n*-Buttersäure gespalten. Unter gleichen Bedingungen wird Phloroglucin selber in Aceton, Kohlensäure und Essigsäure zerlegt. Gleich dem Phloroglucin reagirt  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

Gabriel.

**Qualitative Zusammensetzung der officinellen Kreosote aus Buchen- und aus Eichenholz**, von A. Béhal und E. Choay (*Compt. rend.* 118, 1339—1342). Beide Präparate (Sdp. 200—220°) sind qualitativ gleich und bilden ein complicirtes Gemenge, aus welchem Verf. folgende Körper isolirt haben: Phenol, *o*-, *m*-, *p*-Kresol, *o*-Aethylphenol, 1, 3, 4- und 1, 3, 5-*m*-Xylenol, Guajacol, Kreosol und Aethylguajacol. Ausserdem sind kleine Mengen von Schwefelkörpern, wahrscheinlich Thiophenole, vorhanden und ein vom Pittakall verschiedener Körper, welcher durch Ammoniak in eine Substanz übergeht, die mit Alkalien eine intensiv blaue Lösung giebt und durch Säuren roth wird.

Gabriel.

**Einwirkung primärer aromatischer Basen auf unsymmetrische Ketoderivate**, von L. Simon (*Compt. rend.* 118, 1342—1345). Bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf eine ätherische Lösung aromatischer Basen entsteht nicht — wenn nicht vielleicht als Zwischenproduct — das entsprechende Salz, sondern es bilden sich drei Reihen von Verbindungen, so erhält man aus Anilin: 1. Anilpyruvinsäure,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ , welche bei 126° unter Zerfall schmilzt und in Aether und Chloroform unlöslich ist, 2. Aniluvitoninsäure (Methylchinolincarbonsäure),  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_2$ , vom Schmp. 246°, unlöslich in siedendem Chloroform, 3. ein Körper,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (vorläufige Formel), vom Schmp. 188°, sehr löslich in heissem Chloroform. — Aus primären aromatischen Aminen und Brenztraubensäureestern entstehen in chloroformischer oder ätherischer Lösung oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels Verbindungen der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NR}) \cdot \text{CO}_2\text{R}_1$ . — Dagegen verbindet sich Phenylglyoxylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}_2\text{H}$ , mit Anilin in ätherischer Lösung zu dem entsprechenden Salz, welches sich durch Destillation in einê bei 52° schmelzende Substanz verwandelt, die anscheinend ein Phenanthridin darstellt. — Die Hoffnung des Verf., dass die vorliegenden Anilidoverbindungen

$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{R}_1$

$\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

in stereoisomeren Formen auftreten würden, hat sich nicht erfüllt. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Perchloräthylen und sein Verhalten gegen ozonisirte Luft, von A. Besson (*Compt. rend.* 118, 1347—1350). Verf. hat  $C_2Cl_4$  bereitet, indem er durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes, weites, schwerschmelzbares Rohr unterhalb Rothgluth einen Strom von Wasserstoff und Tetrachlorkohlenstoffdampf leitete und das Destillat, welches aus  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $C_2Cl_6$  und  $C_2Cl_4$  bestand, fractionirte. Durch mehrtägige Berührung mit ozonisirter Luft wird das Perchloräthylen bei  $30^\circ$  theils zu Chlorkohlenoxyd theils zu Perchloracetaldehyd,  $Cl_3C \cdot COCl$ , oxydirt. Statt des letzteren sollte man angesichts der Formel des Ausgangsmaterials  $C_2Cl_2 : CCl_2$  Perchloräthylenoxyd,  $CCl_2 \cdot CCl_2$ , erwarten, während das

erhaltene  $Cl_3C \cdot COCl$  einem Körper  $Cl_3C \cdot CCl$  entstammen könnte; allein die sorgfältigste Fractionirung des angewandten Perchloräthylens ergab keinen Anhalt für die Anwesenheit einer solchen Verbindung. Dagegen scheint sich in der That etwas Perchloräthylenoxyd bei der erwähnten Einwirkung des Ozons zu bilden: wenn man nämlich aus dem Reactionsproduct durch Destillation unter 2 cm Druck das überschüssige  $C_2Cl_4$  und  $CCl_3 \cdot COCl$ , welche unterhalb  $60^\circ$  übergehen, entfernt, den Rückstand mit Wasser behandelt, und den dabei ausgeschiedenen Syrup durch Erwärmen auf  $100^\circ$  im Vacuum von einem festen Körper befreit, so verbleibt eine Flüssigkeit, welche grösstentheils bei  $110^\circ$  unter 2 cm Druck siedet, von Wasser weder gelöst noch zersetzt wird, unangenehm und ähnlich wie Perchloraldehyd riecht, den für  $(CCl_2)_2O$  berechneten Kohlenstoffgehalt zeigt und bei seiner Siedetemperatur explodirt.

Gabriel.

Ueber die Brechweinsteine, von E. Maumené (*Compt. rend.* 118, 1415—1418). Auf Grund des »allgemeinen Gesetzes« ändert Verf. die Formeln der genannten Verbindungen ab: so ergibt sich z. B. für den Silberbrechweinstein folgender Ausdruck (in alten Atomgewichten):  $C_{8,2}H_2O_{8,23}(SbO_3)_{1,006}(AgO)_{0,971}(HO)_{2,774}$ . Im Uebrigen wird auf das Original verwiesen.

Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss des Codeïns, von W. Göhlich (*Arch. d. Pharm.* 232, 154—160). Im Anschluss an seine früheren Versuche (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 683) hat Verf. nunmehr das Dicodeïnäthylenbromid,  $(C_{18}H_{21}NO_3)_2C_2H_4Br_2 + 4H_2O$  hergestellt, welches in Krystallen vom Schmelzpunkt  $177—179^\circ$  erhalten wurde. Durch Umsetzung mit Chlorsilber verwandelt es sich in die Verbindung  $(C_{18}H_{21}NO_3)_2C_2H_4Cl_2 + 4H_2O$ , aus welcher das Platin- und Goldsalz bereitet wurde.

Freund.

Ueber Cytisin und Ulexin [II. Abhdlg.], von A. Partheil (*Arch. d. Pharm.* 232, 161—177). Die früher vom Verf. für die Identität von Cytisin und Ulexin erbrachten Beweise (siehe *diese Be-*

richte 26, Ref. 242) sind durch die krystallographische Untersuchung einer Anzahl von Salzen noch vermehrt worden. Bei dieser Gelegenheit wurde auch das rechtsweinsäure Cytisin,  $C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_4H_6O_4 + 2H_2O$ , welches durch besondere Krystallisation ausgezeichnet ist, hergestellt. Ferner hat Verf. das Verhalten des Cytisins gegen Brom studirt und dabei das Perbromid des bromwasserstoffsäuren Dibromcytisins,  $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr + \frac{1}{2}H_2O + 2Br$ , in Form eines orangegelben, mikrokrySTALLINISCHEN Pulvers erhalten. Durch verdünnten Alkohol entsteht daraus das bei  $223^{\circ}$  schmelzende Bromid,  $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HBr$ , aus welchem sich die freie Base in Krystallen vom Schmp.  $63^{\circ}$  gewinnen lässt. Ihr Nitrat,  $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HNO_3$ , schmilzt bei  $196-197^{\circ}$  und geht bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in Nitronitrosocytisin,  $C_{11}H_{12}N_2O \cdot NO \cdot NO_2$ , vom Schmp.  $237^{\circ}$  über. Dibromcytisin bildet ferner die krystallisirenden Doppelsalze  $(C_{11}H_{12}Br_2N_2O)_2H_2PtCl_6$  und  $C_{11}H_{12}Br_2N_2O \cdot HAuCl_4$  und ein Acetylderivat,  $C_{11}H_{11}N_2Br_2O \cdot COCH_3$ , welches bei  $164^{\circ}$  schmilzt.

Freund.

**Ueber das Additionsproduct von Pyridin mit Monochloraceton**, von H. Dreser (*Arch. d. Pharm.* 232, 183—186). Moleculare Mengen von Pyridin und Monochloraceton vereinigen sich beim Stehen zu einem Brei von Krystallen der Verbindung  $C_6H_5N < \begin{matrix} Cl \\ CH_2 \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_3$ . Dieses Chlorhydrat, welches sehr hygroskopisch ist, giebt ein Quecksilberchloridsalz,  $C_8H_{10}NOCl \cdot HgCl_2$ , vom Schmp.  $119^{\circ}$ . Das Pikrat,  $C_8H_{10}NO \cdot C_6H_2N_3O_7$ , bildet Prismen vom Schmp.  $141^{\circ}$ . Das Platinsalz schmilzt bei  $206-207^{\circ}$ , das Goldsalz bei  $136-138^{\circ}$ . Freund.

**Ueber Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure**, von Max Pusch (*Arch. d. Pharm.* 232, 186—221). Ueber die freien Säuren sowohl wie über einige ihrer Salze liegen widersprechende Angaben in der Literatur vor. Verf. hat deshalb die betreffenden Verbindungen nochmals hergestellt und jene Angaben berichtigt. Neu beschrieben werden von der Isobernsteinsäure das saure Ammonsalz,  $CH_3 \cdot CH(COOH)CO_2NH_4 + H_2O$  und das neutrale Kupfersalz,  $CH_3 \cdot CH(COO)_2Cu + 4H_2O$ . Die Angaben von Schmöger, welcher Isoäpfelsäure aus Monobromisobernsteinsäure hergestellt hat, werden vom Verf. bestätigt. Auch die Versuche Böttingers, welcher Methyltartronsäure durch Verseifung des aus Brenztraubensäure und Blausäure gebildeten Productes erhalten haben will, wurde vom Verf. wiederholt. Die so gewonnene Säure schmolz lufttrocken bei  $95^{\circ}$ , entwässert bei  $162^{\circ}$  und ergab Zahlen, welche nicht der Methyltartronsäure, sondern einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_5H_6O_5$  entsprechen. Das Silbersalz hat die Formel  $C_5H_4O_5Ag_2 + H_2O$ . Weitere Versuche sollen entscheiden, ob diese Säure mit der Oxycitraconsäure identisch ist. Freund.

Ueber das Scammoniumharz, von H. Spirgatis (*Arch. d. Pharm.* 232, 241—243). Poleck (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 948) hatte einige ältere Angaben des Verf. über das scammonsäure Baryum angezweifelt. Bei Wiederholung der betreffenden Versuche ist Verf. neuerdings zu denselben Resultaten wie früher gelangt. Freund.

Ueber das Verhalten der Dichloressigsäure gegen Ammoniumsulfhydrat, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 244—248). Bei dieser Reaction entsteht neben anderen Producten eine Säure von der Zusammensetzung  $C_2H_4SO_3$ , welche Verf. als Thioglycolsäure betrachtet. Zur Analyse gelangte das Blei- und Silbersalz der Verbindung. Freund.

Ueber das Octomethylendiamin, von M. van Breukeleveen (*Rec. trav. chim.* 13, 34—35). Durch Behandlung von Sebacinsäureamid mit Brom und Alkali entsteht die Verbindung  $NH_2(CH_2)_8NH_2$ , welche bei 50—52° schmilzt, bei 236—240° siedet. Freund.

Ueber die vierfach substituirtten Weinsäureester, von P. Freundler (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 305—318). An die Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen (*diese Berichte* 27, Ref. 380) schliesst sich die Untersuchung, ob das Rotationsvermögen der Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen der von Guye aufgestellten Formel folge. Es wird aus den Ergebnissen eine kleine Abänderung der Formel abgeleitet. Schertel.

Ueber die Trehalose der Pilze. Bemerkung zu einer Mittheilung von Winterstein, von Em. Bourquelot (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 353—356). Verf. macht gegenüber der Arbeit Winterstein's auf seine früheren Veröffentlichungen (*diese Berichte* 22, Ref. 296, und 25, Ref. 46) aufmerksam. Schertel.

Ueber einige secundäre Allylalkohole, von H. Fournier (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 359—360). Nach der in *diesen Berichten* 26, Ref. 780, beschriebenen Methode wurden dargestellt: 1. Isopropylallylcarbinol,  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CHOH \cdot C_3H_5$ , farblose Flüssigkeit von Pfeffergeruch, spec. Gew. 0.841 bei 15°, Siedep. 139—141°. Der Essigester desselben, spec. Gew. 0.891, siedet bei 160—162°. 2. Isobutylcarbinol,  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2CHOH \cdot C_3H_5$ , wenig angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.845 und dem Siedep. 162—164; sein Essigäther siedet bei 179—181°. 3. Hexylallylcarbinol,  $C_6H_{13}CHOH \cdot C_3H_5$ , farblose, etwas zähe Flüssigkeit von süßlichem Geruche, Siedep. 210—212°, spec. Gew. 0.848. Der Essigäther siedet bei 222—224°. Die Refractionsindices der drei Alkohole und ihrer Essigäther sind für den Strahl D: 1. 1.435 bezw. 1.423, 2. 1.438



bezw. 1.426, 3. 1.444 bzw. 1.432. Der Refractionsindex für Aethylallylcarbinol ist 1.432, des Aethers 1.420. Schertel.

**Hydratation des Acetylens; Bildung von Paraldehyd**, von A. Desgrez (*Bull. soc. chim.* [3] 11, 362—366). Nachdem Berthelot die Acetylschwefelsäure durch Zersetzung mit Wasser in Vinylalkohol übergeführt hatte, eine Reaction, welche er durch spätere Versuche bestätigte, waren durch andere Forscher durch Hydratation des Acetylens verschiedene Producte erhalten worden (vergl. Lagermark und Eltekoff (*diese Berichte*, 10, 639) und Kutscheroff (*diese Berichte* 17, 13). Verf. liess reines Acetylen, aus Baryumcarbid, von ausgeglühter Kohle absorbiren und erhitze solche Kohle mit Wasser in geschlossener Röhre auf 325°, er erhielt dadurch nur geringe Mengen eines Aldehydes. Acetylendicarbonsäure, welche in der Hitze in Kohlensäure und Acetylen zerfällt, wurde mit Wasser auf 315° erhitzt. Man erhielt reichliche Mengen eines Aldehydes, welcher in Wasser löslich war, dessen Siedepunkt über 40° lag, welcher aber mit Silberoxyd Silberacetat gab. Die Essigsäure wurde noch durch verschiedene Reactionen nachgewiesen. Es entsteht also unter den obwaltenden Umständen aus Acetylen durch Wasserstoffaufnahme Acetaldehyd, welcher sich zu Paraldehyd condensirt. Schertel.

**Ueber die Zersetzung der Diazoverbindungen. VIII. Untersuchung des Verhaltens der Salze des Diazobenzols gegen Methyl- und Aethylalkohol unter verschiedenen Bedingungen**, von J. L. Beeson (*Americ. Chem. Journ.* 16, 235—254). (Vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 791—793.) Diazobenzolnitrat verwandelt sich mit wasserfreiem Methylalkohol in Anisol. Daneben findet sich noch in beträchtlichen Mengen Dinitrophenol. Die Bildung des letzteren wird dadurch erklärt, dass durch moleculare Umwandlung der Diazoverbindung zuerst Orthonitrophenol entsteht, welche durch die frei werdende Salpetersäure weiter nitrirt wird. Paranitrophenol entsteht, wenn der Alkohol nicht völlig wasserfrei ist. Diazobenzolnitrat und absoluter Aethylalkohol setzen sich bei gewöhnlicher Temperatur um in Phenetol Nitrophenole, Diphenyl, Paraldehyd und Benzol. Erhöhte Temperatur begünstigt die Entstehung von Phenetol. Lässt man die absoluten Alkohole in Gegenwart von reinem Natriumhydrat auf Diazobenzolnitrat einwirken, so entsteht vorzugsweise Benzol und Diphenyl. In gleicher Weise verläuft die Reaction in Gegenwart von Zinkstaub. Diazobenzolsulfat giebt mit Methylalkohol nur Anisol. Schertel.

**Ueber in England gezogene Jutefaser**, von A. Pears (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 470—472). Unter günstigeren Bedingungen gewachsen, als die früher (*diese Berichte* 26, Ref. 803) untersuchte, näherte sich die Faser bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens gegen Reagentien mehr der importirten. Schotten.

**Die natürlichen Oxycellulosen**, von C. Smith (*Journ. chem. Soc.* [1894] 1, 472—479). Verf. findet (in Uebereinstimmung mit de Chalmot (*diese Berichte* 27, 1489), dass die Menge der Furfurol liefernden Substanzen in den Cerealien bei der Keimung zunimmt. Die Untersuchung über den Mechanismus der Furfurolbildung, wie über Oxydation und Reduction der Cellulosen und Oxycellulosen wird fortgesetzt.

Schotten.

**$\alpha$ -Hydrindon und seine Derivate**, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* [1894] 1, 480—503).  $\alpha$ -Hydrindon erhält man mit fast 60 pCt. Ausbeute, wenn man (25 g) Phenylpropionsäurechlorid mit (40 g) bei 60—70° siedendem Petroleumäther und (25 g) Aluminiumchlorid am Rückflusskühler digerirt; es entsteht gemäss der Gleichung  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH_2 + HCl$ . Wird nach Abdestilliren des  $\alpha$ -Hydrindons mit Wasserdampf der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Soda von Phenylpropionsäure befreit und der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus Petroleumäther krystallisirt, so erhält man Phenylchloropropylhydrindon, Schmelzpunkt 81—82°,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot CCl : CH \cdot CH_2 C_6H_5$ . Das Oxim des letzteren krystallisirt in farblosen Nadeln, Schmp. 163—164°. Bezüglich der Ueberführung des  $\alpha$ -Hydrindons in Truxen vergl. Ref. 466. Die magnetische Molecularrotation des Hydrindons wurde bei 50.1° zu 13.657 gefunden. Hydrindonoxim wird durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid zum Theil in das isomere Hydrocarbostyryl umgewandelt. Unter den Nebenproducten wurde nur ein primäres Amin constatirt. Isonitrosohydrindon,  $C_6H_4(CH_2CO)C : NOH$ , Schmp. 218—220°, bildet sich beim Eintragen einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit in eine Eisessiglösung des Hydrindons. Dass man durch aufeinanderfolgende Behandlung von Phenylpropionsäure mit Phosphorsäureanhydrid und mit Phenylhydrazin das Hydrindonhydrazon erhält, beweist, dass bei der ersten Operation Hydrindon entsteht. Das Hydrindonhydrazon zerfällt beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Eisessig in Ammoniak und das von Gabriel und Hausmann beschriebene Orthobenzylenindin,  $C_{15}H_{11}N$ . Nitrohydrindon,  $C_9H_7O \cdot NO_2$ , Schmp. 77°, ist nur schwierig mittels kalter concentrirter Salpetersäure herzustellen. Wird Hydrindon mit Phosphorchlorid, Phosphorsäureanhydrid oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht, ehe sich Truxen bildet, indem 2 Mol. Hydrindon zunächst nur 1 Mol. Wasser abgeben, Anhydrobishydrindon,  $C_{18}H_{14}O$ , Schmp. 142—143°. Dieses liefert ein bei 195° schmelzendes Bromanhydrobishydrindon,  $C_{18}H_{13}BrO$ . Es gelang nicht, aus diesem Bromid Wasser abzu-

spalten. Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Hydrindon zu Benzylidenhydrindon, Schmp. 109°. Das letztere wird durch Aufnahme von 2 Atomen Brom zu Benzylidenhydrindondibromid,  $C_{16}H_{12}Br_2O$ , Schmp. 144°. Von Halogenderivaten des Hydrindons wurden noch dargestellt: Monobromhydrindon, Schmp. 38—39°; Dibromhydrindon, Schmp. 132°, welches krystallographisch untersucht wurde, Dichlorhydrindon, letztere beiden Derivate sind schon von anderen Autoren beschrieben.

Schotten.

**Ueber einige Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtylamins**, von C. Boettinger (*Chem.-Ztg.* 18, 483). Die  $\alpha$ -Naphthalide der Dichloressigsäure, Glycerinsäure, Brenzweinsäure und Weinsäure sind leicht krystallisirt zu erhalten und schmelzen bei 164° bezw. 137°, 148—149°, 210°. Die  $\alpha$ -Naphtylaminsalze der Weinsäure und der Citronensäure, von welchen stets nur diejenigen mit einem Molekül der Base erhalten wurden, werden sehr leicht in ihre Bestandtheile gespalten.

Foerster.

**Eine neue Farbenreaction des Iridols**, von E. Nickel (*Chem. Ztg.* 18, 531). Eine wässrig-alkoholische Lösung von Iridol (*diese Berichte* 26, 2018) giebt beim Erwärmen mit einer Lösung von 2 Th. Quecksilberchlorid und 1 Th. Natriumnitrit in 40 Th. Wasser eine schöne violette Färbung mit einem Stich ins Blaue, ganz ähnlich wie es für Vanillin schon früher vom Verf. beschrieben wurde.

Foerster.

**Ueber die Vulkanisation des Kautschuks**, von R. Henriques (*Chem.-Ztg.* 18, 701). Im vulkanisirten Kautschuk ist neben gebundenem auch freier Schwefel in sehr wechselnder Menge vorhanden; seiner Menge nach lässt dieser sich durch Ausziehen mit alkoholischem Natron leicht bestimmen. Aus der bei dieser Gelegenheit vorgenommenen Besprechung der Arbeit von C. O. Weber über die Vulkanisation des Kautschuks (*diese Berichte* 27, Ref. 204) sei hervorgehoben, dass Patentgummi, durch Vulkanisation mit Chlorschwefel erhalten, zum Unterschiede von dem von Weber aus reinem Kautschuk und Chlorschwefel dargestellten Körper  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  bei 100° keine Spuren Salzsäure abgiebt.

Foerster.

**Ueber die Vulkanisation des Kautschuks**, von C. O. Weber (*Chem.-Ztg.* 18, 837). Verf. hält gegenüber manchen Einwänden von Henriques (vergl. das vorhergehende Referat) seine früher gemachten Angaben aufrecht. Die Beständigkeit von Patentgummi in der Hitze wird durch den darin reichlich vorhandenen freien Kautschuk bewirkt. Ebenso leicht nämlich wie die Verbindung  $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$  spaltet, wie auch Henriques fand, weisse Faktis bei 80° Salzsäure ab. Knetet man sie aber innig mit Kautschuk zusammen, so tritt selbst beim Erhitzen bis 130° noch keine freie Salzsäure auf.

Foerster.

**Ueber Cannabindon**, von R. Kobert (*Chem.-Ztg.* 18, 741). Mit dem Namen Cannabindon bezeichnet Verf. eine aus getrocknetem indischem Hanf abgeschiedene rothe, syrupartige Substanz von der Zusammensetzung  $C_8H_{12}O$ , welche reducirende Eigenschaften besitzt und eine berauschende Wirkung ausübt.

Foerster.

**Zur Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen**, von J. Schorm (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1894, 266). Zur Reindarstellung des Coniins verfährt Verf. in der Weise, dass er die Schierlingsamen in bekannter Weise mit Wasserdampf destillirt und aus dem Destillat das Chlorhydrat der Base darstellt. Dasselbe wird zur Zerstörung beigemengter harzartiger Verunreinigungen so lange erhitzt, bis keine riechenden Substanzen mehr entweichen, dann in Wasser wieder gelöst, und die etwa dann noch die Lösung färbenden Verunreinigungen werden mit einer neutralen Lösung von Wasserstoffsperoxyd beseitigt. Man lässt dann das Chlorhydrat krystallisiren, um es von dem in der Mutterlauge verbleibenden Conhydrinchlorhydrat sowie dem Chlorhydrat einer neuen noch näher zu beschreibenden Base zu trennen. Die Reindarstellung des Coniins aus seinen Salzen und seine Ueberführung in andere Salze geschah in der üblichen Weise.

Foerster.

**Ueber die Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen**, von E. Nickel (*Ber. d. Pharmac. Gesellsch.* 1894). Das Iretol giebt ganz ähnliche Farbenreactionen wie seine Muttersubstanz, das Phloroglucin: in Berührung mit Holz giebt es bei Gegenwart von Salzsäure eine tief blaviolette Färbung und mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge färbt es sich roth. Hinsichtlich weiterer Farbenreactionen vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 831 und ein vorangehendes Referat. Hinzuzufügen ist, dass gleich dem Coniin auch Piperidin und zwar, sowohl als freie Base wie als Chlorhydrat, mit Holz eine gelbe Farbe giebt.

Foerster.

**Farbenreaction oder Farbreaction?** von E. Nickel (*Ber. d. Pharmac. Gesellsch.* 1894). Die Formen Farbenreaction, Kohlenhydrate sind sprachlich richtig gebildet, die Formen Farbreaction, Kohlehydrat aber nicht und daher zu vermeiden.

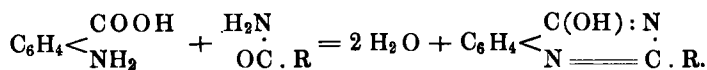
Foerster.

**Vorläufiger Bericht über Eukalyptusöle aus Victoria**, von W. P. Wilkinson (Sonderabdr. aus den Mittheilungen der *Royal Society of Victoria* 1893). Es wurden 87 verschiedene Eukalyptusöle, welche von einer Anzahl von Eukalyptusarten stammten und ausserdem hinsichtlich ihres Ursprungsortes und ihres Alters Unterschiede aufwiesen, auf ihre Dichte und ihr Drehungs- und Brechungsvermögen hin untersucht. Die Dichte schwankte im Allgemeinen zwischen 0.85 und 0.93 und überstieg diesen Werth nur ausnahmsweise; am häufigsten wurden Dichten zwischen 0.91 und 0.93 beobachtet. Die leichteren Oele besaßen starkes Drehungsvermögen nach links, die schwe-

renen drehten schwach nach rechts, und das Brechungsvermögen der Oele nahm mit steigender Dichte ab. Dies Verhalten stimmt zu der Ansicht, dass in Eukalyptusölen im Wesentlichen ihrer Zusammensetzung nach wechselnde Gemenge von Terpenen mit Cineol vorliegen. Eine fractionirte Destillation führte, wie zu erwarten, zu keiner Trennung der einzelnen Bestandtheile der Oele, immerhin kann man auf Grund der physikalischen Constanten eines Oeles das Mengenverhältniss seiner Bestandtheile annähernd schätzen.

Foerster.

**Synthesen von Chinazolinverbindungen**, von St. Niementowski (*Anzeig. der Akad. der Wissensch. in Krakau* 1894, 90). Durch Einwirkung von Säureamiden der Fettreihe auf Anthranilsäure bzw. ihre Homologen entstehen Abkömmlinge des  $\delta$ -Oxychinazolins nach folgender Gleichung:



Während bei Anwendung der niederen Glieder der aliphatischen Amide sehr reine Verbindungen in guter Ausbeute erhalten werden, tritt bei höheren Amiden die Bildung von Chinazolinen zurück, die Anthranilsäure zersetzt sich dann in Anilin, und dieses giebt mit dem Amid ein Anilid, welches als Hauptproduct des Vorganges erscheint. Bei Anwendung von Benzamid entsteht überhaupt kein Chinazolin. Nach diesem synthetischen Verfahren wurden zunächst aus Anthranilsäure bzw. *m*-Homoanthranilsäure und Formamid bzw. Acetamid die längst bekannten Verbindungen:  $\delta$ -Oxychinazolin,  $\delta$ -Oxy-*m*-toluchinazolin,  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -oxychinazolin und  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin dargestellt. Durch Einwirkung von Propion- bzw. Isobutyramid auf obige Säuren wurden erhalten:  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxychinazolin, Nadeln vom Schmp. 225°,  $\beta$ -Aethyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin, Schmp. 240°,  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -oxychinazolin, Schmp. 224° und  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -oxy-*m*-toluchinazolin, Schmp. 228°. Neben diesen in den organischen Lösungsmitteln, in heissem Wasser und in Alkalien und Säuren löslichen Verbindungen entstanden Propionanilid, Propion-*m*-toluid, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 81°, Isobutyranilid und Isobutyryl-*m*-toluid, breite Nadeln vom Schmp. 85°.

Foerster.