

Organische Chemie.

Ueber einige empfindliche Reactionen der Amidobenzoësäuren, von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 120, 100—101). Verf. beschreibt die Farbenreactionen mit Alkalihypochlorit, -hypobromit und -hypoiodit, Calciumhypochlorit und Eisenchlorid. Gabriel.

Ueber eine Klasse von Nitrilen, von A. Colson (*Compt. rend.* 120, 101—104). Die beiden letzthin (*diese Berichte* 28, Ref. 15) beschriebenen Cyanäther, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{OC}_2\text{H}_5$, spalten durch schmelzendes Kali Ammoniak, nicht Blausäure ab; dagegen zerfällt Milchsäurenitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, und dessen Homologe durch Kali und Wasser in Aldehyd und Blausäure. Verf. hat geprüft, ob die letztgenannten Oxynitrile (Cyanale) die Fähigkeit, Blausäure abzugeben, verlieren, wenn man den Hydroxylwasserstoff durch Atomgruppen ersetzt. Er hat deshalb mittels Acetylchlorid das Essigmilchsäurenitril (Cyanalacetat), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{CN}$ (Sdp. 169° bei 760 mm Druck, $d_{20} = 1.052$, $d_{14} = 1.032$), bereitet; der Körper liess sich verseifen, zerfällt aber dabei in Aldehyd, Essigsäure und Blausäure. Ebenso verhalten sich die Homologen: Propionmilchsäurenitril (Cyanalpropionat), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OC}_3\text{H}_7\text{O})\text{CN}$ (Sdp. $181-182^\circ$ bei 760 mm Druck und $d_{20} = 1.022$, $d_{18} = 1.004$), und Essigoxybuttersäurenitril (Propylcyanalacetat), $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{CN}$ (Sdp. 183° bei 762 mm Druck, $d_{20} = 1.019$, $d_{12.5} = 1.006$). Gabriel.

Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins, von R. Cambier und A. Brochet (*Compt. rend.* 120, 105—107). Verf. schlagen die Formel $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH}_2)_3$ vor, welche 1) die basische Natur des Körpers, 2) seine leichte Aufspaltung in Ammoniak und Formaldehyd und 3) sein Verhalten gegen Salpetrigsäure verstehen lässt. Letztere liefert nämlich a) wenn die Base im Ueberschuss vorhanden ist, Dinitrosopentamethylentetramin (*diese Berichte* 21, 2883),

welches nach den Verff. $\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$ zu formuliren

ist; b) wenn Salpetrigsäure im Ueberschuss vorhanden ist, Trinitroso-trimethylentriamin, $[-\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{NO})-]_3$. (Vergl. F. Mayer, *diese Berichte* 21, 2883). Gabriel.

Ueber Methylene-äthylenäther, von L. Henry (*Compt. rend.* 120, 107—110). Die nach Trillat und Cambier (*diese Berichte* 27, Ref. 506—507) aus Trioxymethylen und Aethylenglycol unter Zusatz von Eisenchlorid entstehende angebliche Verbindung $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ vom Sdp. $74-75^\circ$ ist nach Henry's vorliegender Untersuchung

Methylen-äthylenäther, $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$; der Körper ist mit Wasser mischbar, siedet bei 78° [750 mm] und hat $d_{20} = 1.0828$. Bei seinen Versuchen, das wahre $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ zu bereiten, hat Verf. bis jetzt erst Methylen-dichloräthyläther, $\text{CH}_2 \cdot (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, vom Sdp. 218° erhalten und zwar aus Aethylenchlorhydrin und Dichlormethyl-äthyläther, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, vom Sdp. 153° , welcher durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von wässrigem Formaldehyd und Aethylenchlorhydrin bereitet war.

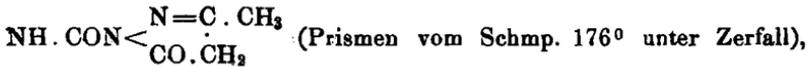
Gabriel.

Ueber Semicarbazid, von J. Thiele und O. Stange (*Liob. Ann.* 288, 1—46). Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung der Verff. (*diese Berichte* 27, 31; vergl. auch Curtius und Heidenreich, ebend. 55) sei Folgendes nachgetragen. Salze des Semicarbazids: $\text{CN}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, Prismen vom Schmp. 144° ; $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CuCl}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver; $(\text{CN}_3\text{OH}_5)_2\text{Cu} \cdot 2\text{HNO}_3$, tiefblaue Krystalle. — Nitrobenzalsemicarbazone, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, wurden aus den 3 Nitrobenzaldehyden bereitet: die *o*- resp. *m*- resp. *p*-Verbindung schmilzt bei 256 resp. 246 resp. 221° ; alle 3 sind stark gelb und zwar die *m*-Verbindung schwächer als die *o*- und *p*-Verbindung gefärbt; letztere, welche 1 Mol. Wasser enthält, tritt wasserfrei in einer gelben und einer schmutzig weissen Modification auf, welche sich im Schmelzpunkt und chemischen Verhalten nicht unterscheiden; alle 3 Nitrobenzalsemicarbazone lösen sich nur sehr schwer in heissem Wasser, dagegen ziemlich leicht in heisser Natronlauge, wobei die *o*- resp. *m*- resp. *p*-Verbindung eine kirschrothe resp. tiefrothe resp. gelbbraune alkalische Lösung giebt. — Als α -Diamin reagirt das Semicarbazid mit Benzil (in alkoholischer Lösung) unter Austritt von $2\text{H}_2\text{O}$

und liefert unsym. 1.2-Diphenyloxytriazin, $\text{N} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{N}} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N}$,

gelbliche Nadelchen, welche von 190° an sintern, bei 218° schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Natron und heisser Sodalösung lösen und durch Behandlung des in starkem Natron unlöslichen Natriumsalzes mit Jodäthyl den Aethyläther, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (aus Aether-Ligroin in Nadelchen vom Schmp. 105°), ergeben. — Acetessigester und Semicarbazid verbinden sich nach längerem Stehen in salzsaurer Lösung, schneller nach Abstumpfen der freien Säure mit Natriumacetat zum Semicarbazon des Acetessigesters, $\text{NH}_2\text{CONHN} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (aus Aether in breiten Nadeln vom Schmp. 129°), welcher sich nicht zu einem Azokörper oxydiren lässt (also keine Hydrazoverbindung ist) und durch Stehenlassen mit starkem Ammoniak unter Abspaltung von Alkohol in (3)-Methyl-Pyrazolon-(1)-car-

bouamid, $C_5O_2N_3O_7$ (aus Holzgeist-Aether in Nadeln vom Schmp. 192°), übergeht; letzteres giebt mit Eisenchlorid Blaufärbung, ist nur in der Kälte beständig und zerfällt leicht in Methylpyrazolon u. s. w. Bringt man salzsaures Semicarbazid und Acetessigester nicht mit Natriumacetat- (s. oben), sondern mit überschüssiger Sodalösung zusammen, so giebt die vom ausgefallenen Hydrazon abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern eine Fällung von (3)-Methylpyrazolon-(1)-carbonyl- β -amidocrotonsäureester, $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot$



welcher sich leicht in Methylpyrazolon, Kohlensäure, Ammoniak und Acetessigester spalten lässt und mit Eisenchlorid einen tiefblauen Farbstoff liefert. — Während Acetessigester-Semicarbazon und Benzal-semicarbazon sich nicht mit *Blausäure* verbinden, vereinigt sie sich mit Acetonsemicarbazon (*diese Berichte* 27, 32) zu Carbonamid-hydrazo-*i*-butyronitril, $NH_2CONHNHC(CN)(CH_3)_2$ (aus Holzgeist-Aether in Tafeln und Prismen vom Schmp. 144°), welches schon bei gelinder Wärme Blausäure verliert und in schwefelsaurer Lösung durch Chamäleon in der Kälte zu Carbonamid-azo-*i*-butyronitril, $NH_2 \cdot CO \cdot N_2 \cdot C(CN)(CH_3)_2$ (aus Aether oder Benzol in citronengelben Tafeln vom Schmp. 78°), oxydirt wird; letzteres wird durch verdünnte kalte Natronlauge zum grössten Theil nach dem Schema: $NH_2 \cdot CO \cdot N_2 \cdot C(CN)(CH_3)_2 + H_2O = N_2 + CO_2 + NH_3 + CN \cdot CH(CH_3)_2$, zum kleinsten Theil anscheinend nach der Gleichung $2C_5H_9N_4O + 4H_2O = N_2 + N_2H_4 + 2CO_2 + 2NH_3 + 2HO \cdot C(CN)(CH_3)_2$ zerlegt. — Das Hydrazonitril verwandelt sich beim Stehen mit starker Salzsäure unter Wasseraufnahme in Carbonamid-hydrazo-*i*-butyramid, $NH_2CONHNHC(CH_3)_2CONH_2$ (aus Wasser in anscheinend hexagonalen Krystallen vom Schmp. 205–206° u. Zerf.), welches analog dem Hydrazonitril oxydirt werden kann zu Carbonamid-azo-*i*-butyramid, $NH_2CO \cdot N_2 \cdot C(CH_3)_2CONH_2$ (aus Wasser in gelben Krystallen vom Schmp. 151° u. Zerf.). — Aus salzsaurem Semicarbazid und Natriumnitrit gewinnt man Carbaminsäureazid, $NH_2 \cdot CO \cdot N_3$ (aus Aether in Prismen vom unscharfen Schmp. 92–93°), welches durch Zinnchlorür zu $CO_2 + 2NH_3 + N_2$ reducirt resp. gespalten wird, ein explosives Silbersalz, CON_3Na_2 , liefert und auch aus Hydrazodicarbonamid, $[-NHCONH_2]_2$ und Salpetrigsäure nach der Gleichung $[-NHCONH_2]_2 + HNO_2 = NH_2 \cdot CO \cdot N_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O$ erhältlich ist. — Hydrazodicarbonamid wird durch Erhitzen (5 Stunden auf 200°) in NH_3 und Hydrazodicarbonimid (Urazol), $\begin{matrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{matrix} > NH$ (aus Wasser + Alkohol in

Tafeln und Blättchen vom Schmp. 244^o), gespalten, welches die Salze $C_2N_3O_2H_2Ag$ und $C_2N_3O_2H_2Na + 2aq$ (Tafeln) bildet. (Vergl. Pellizzari, *diese Berichte* 27, Ref. 407.) Hydrazodicarbonamid und salzsaures Anilin geben durch 4stündiges Erhitzen auf 220^o Hydrazodicarbonphenylimid (Hydrazodicarbonanil), $N_2H_2(CO)_2NC_6H_5$ (aus Nitrobenzol in Nadeln vom Schmp. 236^o), welches bei der Oxydation in die entsprechende Azoverbindung überzugehen scheint, die jedoch nicht rein erhalten werden konnte. Gabriel.

Untersuchungen über das im Handel vorkommende Thapsia-Harz, von F. Canzoneri (*Gazz. chim.* 24, 2, 437—448). In einem Thapsia-Harz des Handels wurden (in 500 g) aufgefunden: Cholesterine (etwa 5 g), Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, (zusammen 20 g), Angelicasäure, Euphorbion (etwa 1 g), ein Terpen und ein Campher, beide von blauer Farbe, ein gelbgrünes aromatisches Oel, ein schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi, Fette, Thapsissäure (5 g) und in sehr kleiner Menge ein blasenziehender Körper vom Schmp. 87^o. Manche dieser Stoffe, wie das Cholesterin, das Euphorbion, das Terpen, sind bei einer früheren Untersuchung des Verf. über das Harz aus Thapsia garganica (*Gazz. chim.* 13, 514) nicht aufgefunden worden, sodass sie vermuthlich der Handelswaare durch Beimischung fremder Stoffe zugeführt wurden. Foerster.

Einwirkung von Acetanilid auf essigsäures Quecksilber [Erste Mitthlg.], von L. Pesci (*Gazz. chim.* 24, 2, 449—452). Löst man 13.5 g Acetanilid in 300 g kochenden Wassers und fügt in kleinen Antheilen 32 g essigsäuren Quecksilbers hinzu und fährt mit dem Kochen fort, bis die Lösung durch Alkali rein weiss gefällt wird, so scheidet sich beim Erkalten Paramercuriodipbenylendiacyl-

mercuriodiammoniumacetat $\left(Hg \begin{array}{c} \left\langle \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot NHC_2H_3O \\ > Hg \\ C_6H_4 \cdot NHC_2H_3O \end{array} \right\rangle (C_2H_5O)_2 \end{array} \right)_2$

in glänzenden farblosen Blättchen vom Schmp. 218—220^o ab; aus siedendem Alkohol krystallisirt der Körper in grossen, rhombischen Tafeln. Das entsprechende Hydrat ist krystallinisch, in Wasser schwer löslich und von stark alkalischer Reaction; das Chlorid (+ 2H₂O) scheidet sich in mikroskopischen, in Wasser unlöslichen Nadelchen vom Schmp. 250^o aus; das Sulfat krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Dem Hydrat kann durch Schwefelnatrium oder besser durch Schwefelbaryum ein Atom Quecksilber entzogen werden, und es entsteht das aus siedendem Alkohol in langen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 244—246^o krystallisirende Paramercurioacetanilid $Hg(C_6H_4NH_2C_2H_3O)_2$. Wird dieses mit alkoholischem Kali im Rohr

bei 100° verseift, so entsteht Parmercurioanilin (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 128¹⁾.

Foerster.

Ueber die Mercurioacetanilide, von A. Piccinini (*Gazz. chim.* 24, 2, 453—457). Ein Isomeres des von Pesci dargestellten Paramercurioacetanilids (vergl. d. vorhergeh. Ref.) ist von Oppenheim und Pfaff (*diese Berichte* 7, 624) durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf geschmolzenes Acetanilid erhalten worden; dem Körper (Schmp. 215°) wurde die Formel $(C_2H_3ON \cdot C_6H_5)_2 \cdot Hg$ erteilt, und es wäre danach die erste Verbindung, in welcher das Quecksilber nur in der Mercurammoniumgruppe vorkommt. Der Körper kann ausser in der vorbezeichneten Weise auch so dargestellt werden, dass man zu einer kochenden wässrigen Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid und 2 Mol. Acetanilid Sodalösung bis zu stark alkalischer Reaction hinzufügt. Bei Gegenwart von Wasser ist er nur in Anwesenheit überschüssigen Acetanilids beständig, und schon hierin unterscheidet er sich von dem sehr beständigen Paramercurioacetanilid. Die dem Körper von Oppenheimer und Pfaff zugeschriebene Constitution besitzt er in der That, indem er folgende Reactionen einer Mercurammoniumverbindung giebt.

1. $(C_2H_3ON \cdot C_6H_5)_2Hg + Na_2S_2O_3 + 2H_2O$
 $= HgS_2O_3 + 2NaOH + 2C_2H_3ONH \cdot C_6H_5.$
2. $(C_2H_3ON \cdot C_6H_5)_2Hg + 2KJ + 2H_2O$
 $= HgJ_2 + 2KOH + 2C_2H_3ONH \cdot C_6H_5.$
3. $(C_2H_3ON \cdot C_6H_5)_2Hg + 2NH_4Br$
 $= HgBr_2 + 2NH_3 + 2C_2H_3ONH \cdot C_6H_5.$

Alle diese Vorgänge verlaufen quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur und zeigen den wesentlichen Unterschied der vorliegenden Verbindung vom Paramercurioacetanilid, welches auch bei 100° von Natriumthiosulfat, Jodkalium und Bromammonium nicht angegriffen wird.

Foerster.

Untersuchungen über die von den Anilinen sich ableitenden organischen Quecksilberverbindungen, von A. Piccinini (*Gazz. chim.* 24, 2, 457—465). Die essigsäuren Salze der aus Anilin und aus den Methyl- und Aethylanilinen entstehenden Quecksilberbasen (*diese Berichte* 26, Ref. 601 und 27, Ref. 127—129) verhalten sich in Bezug auf das eine in ihnen an Stickstoff gebundene Quecksilberatom ganz wie die anorganischen Mercurammoniumverbindungen (s. a. d. vorangeh. Ref.). Durch Natriumthiosulfat wird glatt aus ihnen das Ammoniumquecksilberatom herausgespalten unter Bildung

¹⁾ Hier ist Zeile 5 von oben statt Berichte 26, Berichte »25« zu lesen.

der Verbindungen vom Typus $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NR}_1\text{R}_2)_2$. Die gleiche Wirkung besitzen Jodkalium und Bromammonium, doch treten hier die eben genannten Körper nicht auf, sondern setzen sich alsbald mit dem gleichzeitig entstehenden Jod- bzw. Bromquecksilber um z. B. im Sinne der Gleichung $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2 + \text{HgJ}_2 = 2\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Auf diese Weise wurden erhalten: $\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (Schmp. 165°), $\text{BrHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (Schmp. 182°), $\text{BrHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCH}_3$ (Schmp. 164°), $\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Schmp. 195°), $\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_5$ (Schmp. 137°), $\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Schmp. 120°), $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Schmp. 154.5°). Diese Körper sind aus Alkohol schön krystallisiert erhalten worden und sind wesentlich verschieden von den mit ihnen

polymeren Salzen vom Typus. z. B. $\text{Hg} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{J} \\ > \text{Hg} \cdot \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{J} \end{cases}$ Foerster.

Untersuchungen über das Paramercuriodiäthylanilin, von P. Pigorini (*Gazz. chim.* 24, 2, 465—468.) Der Vorgang beim Zusammentreffen von Mercuranilinen und Quecksilberhalogensalzen verläuft ganz allgemein im Sinne der Gleichung $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NR}_1\text{R}_2)_2 + \text{HgX}_2 = 2\text{XHgC}_6\text{H}_4\text{NR}_1\text{R}_2$ (vergl. d. vorhergeh. Ref. und Michaelis und Rabinerson, *diese Berichte* 23, 2342). Mercuriodiäthylanilin und Quecksilberchlorid vereinigen sich beim Erwärmen mit etwas Alkohol zu der aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 164° krystallisierenden Verbindung $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Diese geht beim Behandeln mit warmer Sodalösung in das entsprechende Oxyd $\text{O}[\text{HgC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ über, welches sich aus siedendem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 220° abscheidet. Obgleich es kein Ammoniumquecksilber enthält, wird es doch in der Kälte durch eine concentrirte Lösung von Natriumthiosulfat angegriffen und in Quecksilberoxyd und Paramercuriodiäthylanilin gespalten. Foerster.

Einwirkung des Hydroxylamins auf Phtalsäureanhydrid, von G. Errera (*Gazz. chim.* 24, 2, 469—474). Stellt man eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit dessen salzsaurem Salz und der berechneten Menge Natriumäthylat dar und trägt auf 2 Mol. dieses Hydroxylamins in die Lösung ein Mol. Phtalsäureanhydrid ein, so löst sich dieses unter Wärmeentwicklung auf, und es scheidet sich alsbald eine krystallinische Substanz ab, in welcher das Hydroxylaminsalz der Phtalylhydroxamsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CO} \cdot \text{NH}_2\text{O} \\ \text{COONH}_2\text{O} \end{cases}$ vorliegt. Es zeigt das Verhalten der Hydroxamsäuren und geht beim Erhitzen auf 130 — 135° unter Abspaltung von Wasser und Hydroxylamin in Phtalylhydroxylamin über. Neben dem genannten Salze wurde bei dem beschriebenen Vorgange noch die Entstehung kleiner

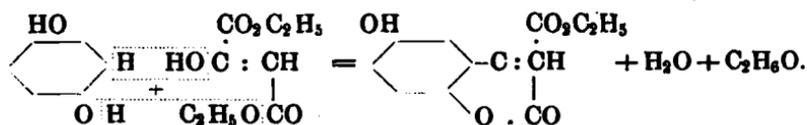
Mengen von phtalyhydroxamsaurem Ammonium beobachtet; das krystallische Natriumsalz dieser Säure entsteht, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumäthylat auf Phtalsäureanhydrid einwirken lässt. Das Phtalsäureanhydrid verhält sich also gegen Hydroxylamin wesentlich anders als das Campher-säureanhydrid (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 891).

Foerster.

Einwirkung von Kaliumpermanganat und von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf Rottlerin, von P. Bartolotti (*Gazz. chim.* 24, 2, 480—484). Das Rottlerin (*diese Berichte* 26, Ref. 888 und 27, Ref. 266) giebt, in der Kälte mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydirt, Benzoësäure und Oxalsäure. Im Rohr mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210—220° erhitzt, giebt es ein angenehm aromatisch riechendes Oel, dessen Menge etwa 30 v. H. des angewandten Rottlerins beträgt, und welches ein zwischen 140—240° übergehendes Gemenge von Kohlenwasserstoffen ist. Die einzelnen Bestandtheile konnten bisher nicht gesondert werden; die Fractionen von 140—150° und 230—240° besaßen nahezu die gleiche Zusammensetzung, welche auf eine Formel wie C₁₀H₁₆ oder C₁₁H₁₈ schliessen lassen könnte.

Foerster.

Carboxylirte Cumarine und eine neue Synthese von Cumarinen, von P. Biginelli (*Gazz. chim.* 24, 2, 491—503; *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1894, II. Sem. 344—352). Löst man 5 g Hydrochinon in 16 g Oxalessigäther bei 50—60° und giesst dann die Lösung allmählich unter fortwährendem Umrühren in 30 g concentrirte Schwefelsäure und nach einiger Zeit das Ganze über gestossenes Eis, so erhält man durch Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Masse aus verdünntem Alkohol und aus Aether zwei isomere krystallisirte Körper vom Schmp. 177—178° bzw. 180—182°. Dieselben sind beide Metaoxycumarin-β-carbonsäureäthylester und nach folgender Gleichung entstanden:



Wegen ihres verschiedenen Schmelzpunktes, ihrer verschiedenen Krystallform und Löslichkeit werden die beiden isomeren Aether als Raumisomere angesprochen. Ihnen entsprechen zwei freie Säuren, welche in kleiner Menge aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des rohen Reactionsproductes zu gewinnen sind und zweckmässig durch Ansäuern der Lösung der Aethyläther in kalter Alkalilauge gefällt und durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser rein darge-

stellt werden. Sie bilden gelbe Nadeln; die eine Säure schmilzt bei 279—280°, die andere bei 283—284°; alle beide sublimiren unter theilweiser Zersetzung, wenn sie wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Das Natriumsalz, welches man aus beiden Säuren erhält, bildet sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln mit 2 Mol. H₂O; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es gleichzeitig mit 1 Mol. H₂O und 1 Mol. C₂H₆O in breiten Prismen. Die Abspaltung von Kohlensäure aus den Metaoxycumarincarbonsäuren gelingt nur auf einem Umwege. Methyliert man die Säuren, so erhält man Metamethoxycumarin-β-carbonsäuremethylester, Nadeln vom Schmp. 131° bis 132°, und die daraus durch Verseifen entstehende Metamethoxycumarin-β-carbonsäure (grünlichgelbe Blättchen vom Schmp. 246° bis 247°) giebt, wenn sie in kleinen Antheilen, mit Eisenpulver gemischt, vorsichtig im Bleibade auf 265—270° erhitzt wird, Kohlensäure ab, und mit unzersetzten Theilen der Säuren destillirt ein cumarinartig riechendes Oel über, welches rein abgeschieden, zu weissen, prismatischen Blättern vom Schmp. 102—103° erstarrt und Metamethoxycumarin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$, ist. Kochende Jodwasserstoffsäure nimmt die letzte Methylgruppe heraus, und man gelangt so zu dem von Tiemann und Müller aus Metaoxysalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid dargestellten Metaoxycumarin vom Schmp. 249°.

Foerster.

Ueber eine Farbenreaction des Carbazols, von G. Carrara (*Gazz. chim.* 24, 2, 535—540). Erhitzt man 1 Mol. Salicylaldehyd und 2 Mol. Carbazol wenige Minuten auf dem Wasserbade mit ihrer doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine tief blauviolette gefärbte Substanz, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, über deren Natur aber bisher nichts Sicheres ermittelt werden konnte.

Foerster.

Ueber das Polymere des Epichlorhydrins, von E. Paternò (*Gazz. chim.* 24, [2] 541—544; *Atti d. R. Acc. d. Lincei Rend.* 1894, II. Sem. 278—281). Das kürzlich (*diese Berichte* 27, Ref. 400) beschriebene Polymere des Epichlorhydrins ergab, in Benzol- oder Eisessiglösung nach dem Gefrierpunkts- oder Siedepunktverfahren untersucht, Moleculargewichtswerthe, welche eine Formel (C₃H₅ClO)₄ wahrscheinlich machen. Der Körper verhält sich dabei wie ein Alkohol; andererseits erwies sich das in ihm vorhandene Chlor als ziemlich reactionsfähig: durch Einwirkung von alkoholischem Kali lässt es sich gegen die Oxäthylgruppe austauschen.

Foerster.

Untersuchung über das Dimethylnaphtol [Vorläufige Mittheilung], von S. Cannizzaro und A. Andreocci (*Atti d. R. Acc.*

d. Lincei Rendet. 1894, II. Sem. 359—360). Das aus dem Santonin und seinen Abkömmlingen durch Spaltung mit Säuren entstehende Dimethylnaphtol wurde näher untersucht und in ein Dimethylnaphtylendiamin übergeführt, welches in langen, in Wasser kaum löslichen Prismen vom Schmp. 74° krystallisirt, ein in kaltem Wasser und Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat und ein in Alkohol ziemlich lösliches Platinsalz giebt.

Foerster.

Ueber das Vorkommen des Coniins in Sambucus nigra, von G. de Sanctis (*Atti d. R. Acc. d. Lincei Rendet.* 1894, II. Sem. 373 bis 376). In dem schwefelsauren Auszuge der Blätter und Stengel von *Sambucus nigra* konnten kleine Mengen Coniïn deutlich nachgewiesen werden.

Foerster.

Physiologische Chemie.

Neue Untersuchungen über Pectase und über Pectinsäuregährung, von Bertrand und A. Mallèvre (*Compt. rend.* 120, 110—112). Bei der Weiterführung ihrer Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 17) haben Verf. gefunden, dass die Umwandlung des Pectins in pectinsaure Erdalkalien durch Pectase sich nur in einem neutralen Medium vollzieht, dagegen durch geringe Mengen Säure verlangsamt oder gar aufgehoben wird. Die verzögernde Wirkung der freien Säuren wird jedoch vermindert durch grössere Mengen von Kalksalzen oder von Ferment; demnach hängt die Pectinsäuregährung — alles in allem — von den Mengenverhältnissen zwischen Ferment, Kalksalzen und freier Säure ab. — Verf. erklären auf Grund ihrer Beobachtungen, wie Fremy zu der irrigen Meinung gelangen konnte, Pectase fehle im Saft der Aepfel und anderer saurer Früchte und es existire eine unlösliche Pectase.

Gabriel.

Ueber eine im Hühnereiweiss in reichlicher Menge vorkommende Mucinsubstanz, von C. Th. Mörner (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 18, 525—532). Im Hühnereiweiss wurde vom Verf. ein zu den mucoiden Substanzen gehörender Körper gefunden, welcher mit dem von Neumeister entdeckten Pseudopepton identisch ist. Da jedoch die Substanz beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein reducirendes Kohlenhydrat liefert und nur 12.65 pCt. Stickstoff enthält, demnach zu den Mucinsubstanzen gehört, so schlägt Verf. für Pseudopepton den passenderen Namen »Ovomucoïd« vor. Es enthält 2.20 pCt. S, findet sich zu 1.45 pCt. im Hühnereiweiss vor und macht den 8. Theil