

eignet sich das Lithium, welches nach den Angaben des Verf. (*diese Berichte* 27, Ref. 1) leicht elektrolytisch gewonnen werden kann, zur Absorption des Stickstoffs und somit zur Darstellung des Argons. Die Temperatur, bei welcher die Absorption des Stickstoffs stattfindet, liegt nämlich beim Lithium unterhalb der dunklen Rothgluth, also wesentlich niedriger als beim Magnesium. Man kann daher das Argon in atmosphärischem Stickstoff leicht nachweisen und quantitativ bestimmen, indem man ein eisernes, mit Lithium gefülltes Schiffchen in ein Glasrohr bringt, das letztere mit atmosphärischem Stickstoff füllt, mit einem Manometer verbindet und nun das Schiffchen gelinde erhitzt. Das Lithium vereinigt sich unter Feuererscheinung mit dem Stickstoff und das Manometer zeigt nach beendigter Absorption die Menge des Argons an.

Täuber.

Ueber das Spectrum des Selens und einiger natürlicher Selenverbindungen, von A. de Gramont (*Compt. rend.* 120, 778—780). Verf. giebt an, dass das Selen in den Mineralien noch leichter als der Schwefel durch die directe spectralanalytische Methode erkannt werden kann und beschreibt in hier nicht wiederzugebender Weise das Spectrum des Selens und den zu seiner Bestimmung eingeschlagenen Weg.

Täuber.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf den Aethylenalkohol (1, 2-Aethandiol), von L. Doncin (*Monatsh. f. Chem.* 16, 1—12). Die vom Verf. gemachten Beobachtungen führen zu folgender Auffassung des Verlaufes der Einwirkung von Chlor auf Aethylenalkohol: Zunächst entsteht unter Salzsäureentwicklung ein wenig stabiles Product $\text{CHClOH} \cdot \text{CHClOH}$, welches leicht in Glyoxal übergehen kann: Die hierbei frei werdende Salzsäure liefert mit Glycol Aethylenchlorhydrin, von dem ein Theil abdestillirt, während ein anderer mit Glycol sich zu Polyäthylenglycolen umsetzt. Aus diesen können durch Chlor leicht auch die entsprechenden Aldehyde hervorgehen: letztere nebst dem Polyglycolen bilden höchst wahrscheinlich den in Aether nicht, in Wasser nur langsam löslichen Antheil des Reactionproductes. Aus der oben genannten Verbindung $(\text{CHCl} \cdot \text{OH})_2$ kann, indem sie auf 2 Mol. Glycol einwirkt, der Körper $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_4$ (Oel) entstanden sein, welcher im ätherlöslichen Antheil des Reactions-

productes enthalten ist und die Constitution $C_2H_4 < \begin{array}{c} OH \text{ Cl } CH \cdot O \\ O \text{ — } \dot{C}H \cdot O \end{array} > C_2H_4$
 oder $C_2H_4 < \begin{array}{c} ClHO \cdot CH \cdot O \\ O \text{ — } \dot{C}H \cdot O \end{array} > C_2H_4$ besitzt. Letzterer geht durch
 Natriumäthylat unter Austritt von Salzsäure in eine Verbindung
 $C_2H_4 < \begin{array}{c} O \cdot CH \cdot O \\ O \cdot \dot{C}H \cdot O \end{array} > C_2H_4$ (Krystalle vom Schmp. 134—135°) über,
 welche auch aus Glyoxal und Glycol durch Salzsäure synthetisirt
 werden kann und einen acetalartigen Körper darstellt. Gabriel.

Neue Bildungsweise des Diphtalyls, von G. Goldschmiedt
 (*Monatsh. f. Chem.* 16, 13—16). Beim Erhitzen von Phtalid für sich
 oder mit Opiansäureäthyl-*ψ*-ester auf 280—290° bilden sich 4—5 pCt.
 Diphtalyl. Letzteres giebt mit Vitriolöl eine weingelbe Lösung, die
 auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure sich vorübergehend
 smaragdgrün färbt. Gabriel.

Ueber Dimethylviolursäure und Dimethyldilitursäure, von
 Rud. Andreasch [I. Abhandlung] (*Monatsh. f. Chem.* 16, 17—33).
 Dimethylviolursäure (Dimethylisonitrosomalonylharnstoff)
 $CO < \begin{array}{c} N(CH_3)CO \\ N(CH_3)CO \end{array} > C:NOH$, aus Dimethylalloxanlösung und salz-
 saurem Hydroxylamin bei 100° bereitet, krystallisirt aus Wasser in
 Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, verwittert an der Luft und schmilzt
 bei 141°; sie giebt die Salze $C_6H_6KN_3O_4$ (violette, schimmernde
 Blättchen), $C_6H_6KN_3O_4 + C_6H_7N_3O_4$ (orange gelbe Nadeln),
 $C_6H_6NaN_3O_4 + 4H_2O$ (pfirsichblutrothe Nadeln), $C_6H_6NaN_3O_4$
 $+ C_6H_7N_3O_4$ (orangerothe Nadeln), $C_6H_6(NH_4)N_3O_4$ (rothe Nadeln)
 $(C_6H_6N_3O_4)_2Ba + 4H_2O$ (granatrothe Täfelchen), $(C_6H_6N_3O_4)_2Sr$
 $+ 2H_2O$ (rothe Nadeln), $(C_6H_6N_3O_4)_2Zn$ und $(C_6H_6N_3O_4)_2Cd$ (rothe
 Täfelchen), $(C_6H_6N_3O_4)_2Pb$ (rosenrothe Nadelbüschel) und $C_6H_6N_3O_4Ag$
 (blauviolette Nadeln); das Eisenoxydulsalz scheint eine dunkelblaue
 Lösung zu geben. Die Säure verwandelt sich durch Behandlung
 mit Salpetersäure in Dimethyldilitursäure (Dimethylnitro-
 barbitursäure) $(CO < \begin{array}{c} N(CH_3) \cdot CO \\ N(CH_3) \cdot CO \end{array} > CH \cdot NO_2$, welche sich in 5.98 Th.
 Wasser von 14° löst, in Nadeln oder Krusten sich abscheidet, bei
 131—132° unter Schäumen und Gelbfärbung schmilzt und die folgen-
 den Salze ($A = C_6H_6N_3O_5$) liefert: AK in grünlichgelben Nadelchen,
 $ANa + H_2O$ (gelbe Nadeln), ANH_4 in dünnen Nadeln, A_2Ca in
 flachen Prismen, $A_2Ba + 2H_2O$, rosafarbene, flache Nadeln, A_2Sr
 lichtkornblumenblaue Krystalle, $A_2Mg + 4H_2O$ gelblichgrüne Nadeln,
 A_2Pb hellgelbe Blättchen, AAg grau violette Prismen. (Vergl. hierzu
 W. Techow, *diese Berichte* 27, 3082 ff.) Gabriel.

Ueber das Apochinin und seine Aether [I. Mittheilung], von Ed. Lippmann und F. Fleissner (*Monatsh. f. Chem.* 16, 34—44). Hesse's Apochinin, welches sich durch Einwirkung verdünnter Salzsäure aus Chinin nach der Gleichung $C_{20}H_{34}N_2O_4 + HCl = CH_3Cl + C_{19}H_{22}N_2O_2$ bildet, ist nach den Verff. ein Gemisch von Apochinin, Hydrochlorapochinin und Isomeren des Chinins. Dagegen vermochten sie durch Erhitzen von Chinin und verdünnter Jodwasserstoffsäure (1.25—1.35) unter Druck Apochinin zu bereiten und durch Umkrystallisiren aus Aether annähernd rein zu gewinnen; die Base sintert bei 160° , schmilzt bei 210° unter Bräunung, giebt die Salze RH_2PtCl_6 (gelbes Krystallpulver) $R_2 \cdot 3 C_2H_2O_4$ (Nadeln) und $R \cdot 2 HJ$ (gelbliche Prismen) und liefert, wenn es mit Natriumäthylat und alkoholischem Chloräthyl im Rohr auf 100° erhitzt wird, Aethylapochinin in körnigen Krystallen vom scharfen Schmp. 182° (während das isomere Aethylcuprein oder Quinäthylin von Grimaux bei 160° erweicht). Das Platinsalz des Aethylapochinins $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ bildet eine schwachgelbe, flockige Fällung.

Gabriel.

Ueber den Nicotinsäureäthylester und die Ueberführung desselben in β -Amidopyridin, von F. Pollak (*Monatsh. f. Chem.* 16, 45—61). Der genannte Ester $C_8H_9NO_2$ wird in üblicher Weise mittels Alkohol und Salzsäure (vergl. auch Engler, *diese Berichte* 27, 1784) bereitet, siedet bei 224° (218° nach E.), liefert die Verbindungen $RHCl$ (zerfliessliche Nadeln vom Schmp. $118—120^\circ$) $R_2H_2PtCl_6$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 161°); $RHAuCl_4$ (lichtgelbe Blättchen vom Schmp. 117°) und ein sehr leicht lösliches Jodäthylat, welches in die Salze $(C_8H_9NO_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ (gelbe Täfelchen vom Schmp. 176°) und $C_8H_9NO_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$ (lichtgelbe Blättchen vom Schmp. 59°) verwandelt wurde und durch Silberoxyd in Nicotinsäureäthyl-betaïn (hygroskopische Krystalle vom Schmp. $84—86^\circ$) übergeht, dessen Platinsalz $(C_8H_9NO_2)_2H_2PtCl_6$ in hellgelben Nadeln vom Schmp. 205° anschießt. Der Ester (5 g) wird durch alkoholisches, bei -10° gesättigtes Ammoniak (20 ccm) in 12 Stunden bei 150° in Nicotinsäureamid vom Schmp. 121° (125° nach E.) verwandelt, welches bei der Behandlung mit Kaliumhypobromit in β -Amidopyridin $C_5H_6N_2$ übergeht. Letzteres krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in Blättchen vom Schmp. 64° und Schmp. $250—252^\circ$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, giebt die Salze $R \cdot 2 HCl$ (Tafeln vom Schmp. 175° , $R_2H_2PtCl_6$ (gelbrothe Krystalle vom Zersetzungspunkt 225° unter Schäumen), $RHAuCl_4$ in dunkelrothen Spiessen vom Zersetzungspunkt 218°) und wird in schwefelsäurer Lösung durch Kaliumnitrit in β -Oxypyridin (Schmp. 126.5°) übergeführt. Neben dem β -Amidopyridin tritt bei obiger Darstellung eine bromirte Substanz vom Schmp. 100° , anscheinend Bromamido-

pyridin (Gef. C = 32.49, H = 2.81) auf. Wendet man bei dieser Darstellung nicht einen grossen Ueberschuss von Alkali (auf 5 g Amid 750 ccm einer Lösung, welche 8.5 g Brom und 55 g, 80 pCt. Kaliumhydrat pro 1 Ltr. enthält), sondern weniger oder gar nur die theoretische Menge Kali an, so entsteht weniger Amidopyridin und lässt sich der Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether eine Substanz vom Schmp. 129—131° (jodoformähnlich riechende Blätter) entziehen, welche mit Nicotinsäureamid isomer ist.

Gabriel.

Notiz über das Cinchotenin, von P. Fortner (*Monatsh. f. Chem.* 16, 62—67). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bezw. Phosphorpenta- und -trichlorid auf Cinchotenin hat Verf. ein Product erhalten, welches bei der Behandlung mit Wasser bezw. Alkohol in Cinchotenin bezw. Aethylcinchotenin (vgl. Ratz, *diese Berichte* 28, Ref. 296) übergeht. Demnach scheint Cinchotenin ein Carboxyl zu enthalten (vergl. auch *diese Berichte* 28, 13).

Gabriel.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchotin und Hydrochinin, von G. Pum (*Monatsh. f. Chem.* 16, 68—74). Cinchotinbijdhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HJ$ (Darstellung der Base aus Cinchonin s. i. Orig.) bleibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unverändert, bildet gelbe Krystalle, dunkelt bei 232° und schmilzt unter Zerfall bei 263—264°. Hydrochininbijdhydrat, $C_{20}H_{26}N_2O_2 \cdot 2HJ$, krystallisirt aus 50 proc. Alkohol mit 3 H₂O und liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade ein Salz $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot 2HJ$ in gelben Krystallen, welche sich bei 228° bräunen und bei 239—240° unter Zerfall schmelzen und eine Base enthalten, die sich im Gegensatz zu Hydrochinin in Kalilauge leicht und völlig löst, bei 165° sich dunkler färbt und bei 170° schmilzt. Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass dem Cinchotin und Hydrochinin, die um H₂ reicher sind als Cinchonin und Chinin, die Fähigkeit fehlt, Jodwasserstoff zu addiren.

Gabriel.

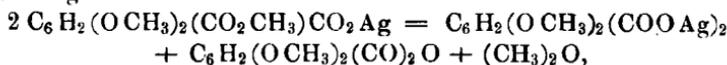
Untersuchungen über die Hemipinsäure und die Esterbildung, von Rud. Wegscheider (*Monatsh. f. Chem.* 16, 75—152.) Die vorliegende Untersuchung, welche ältere Arbeiten des Verfassers (1882, 1890) ergänzt bezw. berichtigt, zerfällt in folgende Abschnitte: I. Darstellung und Eigenschaften der Hemipinsäure sowie Besprechung der abweichenden Schmelzpunktsangaben und der Frage nach der Existenz zweier Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt. II—IV. Neuere Beobachtungen über die Esterification der Hemipinsäure. V. Zusammenstellung der Ergebnisse. VI. Theorie der Esterification mit Salzsäure und Alkohol. VII. Die Bildung der sauren Ester asymmetrischer Dicarbonsäuren und VIII. Die Constitution der Hemipinestersäuren. Aus dem Abschnitt über die allgemeinen Er-

gebnisse sei Folgendes angeführt: Die abweichenden Schmelzpunktangaben für Hemipinsäure sind dadurch zu erklären, dass der sog. Schmelzpunkt der Säure in Wirklichkeit der Schmelzpunkt eines Gemisches desselben und ihres Anhydrids ist: da nun die Zersetzung der Säure schon bei 140° erheblich ist, wird der Schmelzpunkt von der Dauer der Vorwärmung abhängen. Die hochschmelzende Säure ($177-178^{\circ}$) von Perkin (*diese Berichte* 22, Ref. 195) ist offenbar identisch mit derjenigen, die langsam erhitzt bei 161° schmilzt. Perkin's niedrig schmelzende Säure war wahrscheinlich unrein. Vielleicht ist die Zersetzung der Säure in der Nähe des Schmelzpunktes nicht bloss von der Temperatur, sondern von noch unbekanntem Umständen abhängig: letztere scheinen auch den Krystallwassergehalt der Säure zu beeinflussen, der gewöhnlich 2, zuweilen aber auch $\frac{1}{2}$, 1 und $2\frac{1}{2}$ H_2O beträgt. Die α -Estersäuren der Hemipinsäure, $C_6H_2(CO_2H)(CO_2A)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4), geben in wässriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine Gelbfärbung und milchige Trübung mit grüner Oberflächenfarbe, während die β -Estersäuren, $C_6H_2(CO_2A)(CO_2H)(OCH_3)(OCH_3)$ (1 : 2 : 3 : 4), keine Reaction (auch nicht Gelbfärbung) zeigen. Letztere sind viel stärkere Säuren als erstere, wie die Bestimmung der Affinitätscoefficienten bei den Methyl-, Aethyl- und Propylestersäuren ergab. Die Schmelzpunkte der bekannten Ester, von denen die *n*-Propylestersäuren in je 2 Modificationen auftreten, sind:

	Methyl	Aethyl	<i>n</i> -Propyl
Neutrale Ester	61—62°	72°	43—45°
α -Estersäure	121—122°	144—145° ¹⁾	119—120° resp. 131—132°
β -Estersäure	137—138°	147.5—149° ¹⁾	111.5—112.5° » 125—125.5°

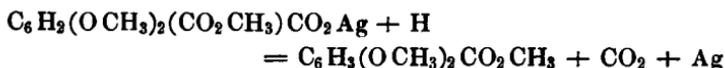
Die α -Estersäuren lösen sich in Wasser weniger als die β -Estersäuren; letztere sind sämmtlich krystallwasserfrei. — Bildung der Estersäuren.

1) Durch Oxydation der sogen. wahren Opiansäureester entstehen nur α -Hemipinestersäuren. 2) Aus Alkoholen und Hemipinsäureanhydrid erhält man α -Estersäuren und wahrscheinlich kleine Mengen β -Estersäuren. 3) Saures Kaliumhemipinat, Alkohol und Jodalkyl geben beim Kochen α -Estersäuren, dagegen im Rohr bei 100° auch Neutralester und etwas β -Estersäuren. 4) Chlorwasserstoff, Alkohol und Hemipinsäure liefern als primäres Product β -Estersäuren, bei fortgesetzter Einwirkung auch Neutralester, die dann theilweise zu α -Estersäuren verseift werden. 5) Neutralester geben bei Verseifung α -Estersäuren. — α -Hemipinmethylestersaures Silber zerfällt bei 130° gemäss der Gleichung



¹⁾ Hiernach sind die früheren Angaben (*diese Berichte* 24, Ref. 149—150) zu berichtigen.

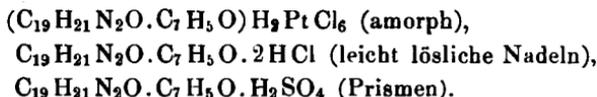
bei 200° dagegen theils nach derselben Gleichung, theils wird es nach dem Schema



unter gleichzeitiger Umlagerung in Veratrumsäureester verwandelt. Aus dem α -hemipinmethylestersäurem Silber wird durch Erhitzen Veratrumsäure erhalten.

Gabriel.

Ueber Cinchonin und Cinchotenin, von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 16, 159—179). Der wesentliche Inhalt ist vom Verf. bereits in diesen Berichten 28, 12 mitgetheilt worden. An Einzelheiten sei Folgendes nachgetragen: Benzoylcinchonin (amorph, Schmp. unscharf 75°) liefert die Salze $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$) HCl in Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und bei 206—207° unter Bräunung schmelzen,



Das Benzoylcinchonin wird durch Chamäleon oxydirt zu Benzoylcinchotenin (amorph), dessen Chlorhydrat $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ krystallinische Flocken bildet; durch mehr Chamäleon erhält man farblose Prismen $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. 175—178°. — Benzoylcinchoteninäthylester (aus Cinchoteninäthylester von Ratz, s. weiter oben) liefert das Salz $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5) + 2\text{HCl}$, welches bei 120° 1 HCl verliert. — Der salzsaure Cincholoiponsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$ (mittels Alkohol und Salzsäure bereitet), bildet Nadeln vom Schmp. 164—165°; analog erhält man salzsauren Cincholoiponäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_2\text{HCl}$, in Prismen, dessen Goldsalz in Blättern vom Schmp. 100 bis 102° anschießt.

Gabriel.

Zur Formel der Quercetinderivate, von C. Liebermann (*Monatsh. f. Chem.* 16, 180—182). Verf. bemerkt, dass seine Analysen aus der Quercetinreihe (1884) zu Herzig's neuer Quercetinformel (vgl. diese Berichte 28, Ref. 293) gut stimmen.

Gabriel.

Derivate der activen α -Oxybuttersäure, von Ph. Guye und Ch. Jordan (*Compt. rend.* 120, 632—635). Es sind eine Anzahl Alkylester der linksdrehenden α -Oxybuttersäure in der üblichen Weise dargestellt worden. Ihre Eigenschaften, insbesondere die specifischen Drehungsvermögen sind tabellarisch zusammengestellt. Es ergibt sich daraus, im Einklange mit den älteren Beobachtungen, dass das specifische Drehungsvermögen eines aus 2 activen Resten sich zusammensetzenden Esters der Summe der spec. Drehungsvermögen seiner beiden Componenten gleich ist.

Täuber.

Einwirkung von *o*-Amidobenzoësäure auf Benzochinon, von J. Ville und Ch. Astre (*Compt. rend.* 120, 684—687). Beim Erwärmen alkoholischer Lösungen von *o*-Amidobenzoësäure und Benzochinon findet eine Reaction im Sinne folgender Gleichung statt: $2(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}) + 3 \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Das Reactionsproduct scheidet sich in rothbraunen Krystallen aus. Arbeitet man in Eisessiglösung, so entsteht neben obigem, krystallisirtem Körper noch eine amorphe Verbindung von schwarzer Farbe, die als Analogon des Dianilidobenzochinonanilids aufgefasst wird.

Täuber.

Ueber die vom Hexamethyltriamidotriphenylmethan sich ableitenden Ammoniumbasen und ihre Einwirkung auf Fuchsin, von A. Rosenstiehl (*Compt. rend.* 120, 740—743). Die vom Verf. unlängst (*Compt. rend.* 120, 194) beschriebenen 6 Jodammoniumverbindungen, die sich vom Hexamethyltriamidotriphenylmethan, seinem Carbinol und dessen Aethern ableiten, sind in die entsprechenden Ammoniumbasen umgewandelt worden. Die Umwandlung lässt sich mit Aetznatron nur partiell, mit Silberoxyd dagegen glatt bewerkstelligen. Die Ausbeute an Ammoniumbasen, die nicht in krystallisirtem Zustande erhalten wurden, lässt sich durch Titration mit Normalschwefelsäure leicht feststellen. Die Basen besitzen ungefähr ebenso kräftige Basicität, wie das Tetramethylammoniumhydroxyd, vertreiben Ammoniak aus seinen Salzen und fällen das Rosanilin aus Fuchsinlösungen. Von den drei salzbildenden Gruppen, die in den untersuchten Ammoniumbasen vorkommen, der Ammoniumgruppe, der Carbinolgruppe und der Amidogruppe, besitzt die erste die stärkste Basicität, sie tritt zuerst mit Säuren in Reaction. Diejenigen Ammoniumbasen, welche ausschliesslich 5 werthigen Stickstoff enthalten, wie z. B. $[\text{OH}(\text{CH}_3)_3\text{NC}_6\text{H}_4] : \text{C} \cdot \text{OH}$, sind nicht mehr im Stande, mittels der Carbinolgruppe Salze zu bilden; sind dagegen neben der Ammoniumgruppe noch Amidogruppen vorhanden, so zeigen die Verbindungen, nachdem die Ammoniumgruppe mit Säure gesättigt ist, wieder das Verhalten der gewöhnlichen Triphenylmethanfarbbasen.

Täuber.

Ueber einige neue Verbindungen des Hexamethylenamins, von Delépine (*Compt. rend.* 120, 743—745). Es werden zunächst einige Salze und Doppelsalze des Hexamethylenamins beschrieben: Durch Vereinigung wässriger Lösungen von Hexamethylenaminbase und Quecksilberchlorid entsteht die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Sie bildet seidenglänzende Nadeln, schmilzt gegen 208° und ist im Stande, 2 Atome Brom zu addiren. Durch Anwendung von salzsaurem Hexamethylenamin an Stelle der Base erhält man das Salz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; Schmp. 165° . Durch Vereinigung siedender wässriger Lösungen von Quecksilberdichlorid und Hexa-

methylenamin bei Gegenwart von viel Chlorammonium und Abkühlen erhält man in Krystallen das Doppelsalz $(C_6H_{12}N_4, 2HgCl_2, H_2O)_2 + (NH_4Cl, 2HgCl_2, H_2O)$. Mit Quecksilberjodid bildet das Hexamethylenamin die Verbindung $C_6H_{12}N_4, 2HgJ_2 + H_2O$; Schmp. 165° . Mit salzsaurem Phenylhydrazin reagirt das Hexamethylenamin wie Formaldehyd, nur langsamer, also unter Bildung der von Vellington und Tollens dargestellten Verbindung $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$. Täuber.

Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf verschiedene organische Substanzen, von E. Maumené (*Compt. rend.* 120, 783 — 785). Bei Wiederaufnahme seiner schon vor langer Zeit begonnenen Versuche über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Zucker in wässriger Lösung hat Verf. die Beobachtung gemacht, dass das bei der Reaction sich bildende Manganesquioxid in conc. Zuckerlösungen in nicht unbeträchtlicher Menge löslich ist. Bei längerem Stehen tritt, wenn der Zucker im Ueberschusse vorhanden ist, auch bei stärkerer Verdünnung allmählich vollständige Lösung ein. Hier handelt es sich indessen nicht um eine einfache Lösung, sondern um eine chemische Reaction: das Sesquioxid wird weiter reducirt und ein lösliches Manganoxydulsalz gebildet: das Salz der Säure $C_{12}H_{12}O_{14}$. Man kann diese Säure erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Zucker und frisch dargestelltes Mn_2O_3 in kochendem Wasser auf einander einwirken lässt, bis Lösung eingetreten ist. Das Sesquioxid stellt man für diesen Zweck aus Kaliumpermanganat mit Hülfe von verdünnter Zuckerlösung her. Es ist nothwendig, den Niederschlag abzufiltriren und auszuwaschen, bevor man ihn zur Oxydation verwendet. Täuber.

Zur Charakteristik des Brenzkatechins und Guajakols, von C. Boettinger (*Chem.-Zig.* 19, 23). Eine ammoniakalische Chlorcalciumlösung lässt in Lösungen von Brenzkatechin oder von Guajakol reichliche Mengen weisser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschläge entstehen, welche in feuchtem Zustande in Berührung mit der Luft bald grün und schliesslich schwarz werden. Die aus Brenzkatechinlösung ausfallende Verbindung bildet glänzende Nadeln und ist ein saures Calciumsalz dieses Phenols von der Formel $(C_6H_5O_2)_2Ca$. Die Guajakolverbindung enthält stets grössere Mengen freien Guajakols, da aus einer wässrigen Lösung dieses Körpers auch bei Gegenwart von Alkohol Chlorcalcium allein alsbald einen erheblichen Theil des Guajakols verdrängt. Scharf unterschieden vom Brenzkatechin sind in ihrem Verhalten gegen ammoniakalisches Chlorcalcium Resorcin und Hydrochinon, deren wässrige Lösungen bei sorgfältigem Luftabschluss durch dieses Reagens nicht gefällt werden, sodass auf diese Weise Brenzkatechin leicht neben Resorcin und Hydrochinon zu erkennen ist. Foerster.

Ueber die Constitution des Nicotins, von V. Oliveri (*Gazz. chim.* 25, 1, 59—77 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rend.* 1895, I. Sem. 124—129). Dem Verf. scheint keine der bisher aufgestellten Constitutionsformeln des Nicotins allen Reactionen desselben genügend Rechnung zu tragen, und er stellt daher folgende neue Formel auf, durch welche sich alle bisher bekannten Umsetzungen des Nicotins seiner Ansicht nach besser erklären lassen: $C_5H_4N \cdot C = N \cdot CH_3$



Seine Versuche haben das folgende Verhalten des Nicotins dargethan: Durch Oxydation mit Permanganat entstehen Nicotinsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure und Stickstoff, und in der gleichen Weise verläuft der Vorgang, wenn das ölige Additionsproduct von Nicotin und Benzylchlorid der Oxydation unterworfen wird. Wirkt auf Nicotin, welches zuvor in sein Bromhydrat übergeführt wurde, unter Ausschluss eines Lösungsmittels die gleiche Gewichtsmenge Brom ein, so entstehen braunrothe Nadeln eines Nicotinperbromids, $C_{10}H_{14}N_2, HBr \cdot Br_3$, welches durch Ammoniak wieder in reines Nicotin zurückverwandelt, durch 70° warme verdünnte Kalilauge aber in Monobromnicotin übergeführt wird. Lässt man doppelt soviel Brom als zuvor auf die gleiche Menge Nicotin einwirken, so entsteht unter Addition von 5 At. Brom Dibromnicotinperbromid, $C_{10}H_{14}N_2Br_2, HBr \cdot Br_3$, welches durch alkoholisches Kali, wie es scheint, in das von Pinner erhaltene Dibromnicotin übergeht. Auch Jod wird von Nicotin addirt, und die entstehende Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Jodmethyl. Beim 24-stündigen Erhitzen mit 10-procentiger Kalilauge auf 250—280° wird Nicotin unter Abspaltung von Methylamin zersetzt; von weiteren bei diesem Vorgange entstehenden Stoffen konnten nur kleine Mengen von Nicotinsäure aufgefunden werden. Durch Reduction von Nicotin mit Natrium und Amylalkohol bei 110° wurde die von Liebrecht (*diese Berichte* 19, 2590) zuerst dargestellte Base $C_{10}H_{20}N_2$ erhalten. In dieser sind nach Ansicht des Verf. zwei Imidostickstoffe anzunehmen, da sie eine Dinitrosoverbindung und einen Dibenzoylabkömmling liefert; beide wurden freilich nur in Gestalt nicht weiter gereinigter Oele gewonnen und analysirt; auch ein unkrystallisirbarer, von der Base sich ableitender Harnstoff wurde erhalten, dessen amorphes Platinsalz (Schmp. 171°) die Zusammensetzung $C_{10}H_{20}N_2 (CONH_2)_2, 2 HCl, PtCl_4$ aufweist. Die aus diesen letzteren Beobachtungen gefolgerte Gleichartigkeit der beiden Stickstoffatome der hydrirten Base, $C_{10}H_{20}N_2$, sowie die Addition von 2 At. Brom an das Perbromid, $C_{10}H_{14}N_2, HBr, Br_3$, sind es vor Allem, welche Verf. nicht gut mit den Nicotinformeln von Pinner bzw. von Blau in Einklang bringen kann, und zu deren Erklärung er seiner Formel den Vorzug giebt.

Das Pyridin als eines der Producte der trockenen Destillation von Kaffee, von A. Monari und L. Scoccianti (*Gazz. chim.* 25, 1, 115—117). 12 kg Moccakaffee wurden auf 260° erhitzt und die dabei entweichenden Stoffe aufgefangen. Aus dem Destillat konnten 40 ccm Pyridin abgeschieden werden. Daneben entstanden kleine Mengen homologer Pyridine, doch konnte der Befund Bernheimer's, dass durch trockene Destillation von Kaffee Methylamin und Trimethylamin entstanden, bei den von den Verff. innegehaltenen Versuchsbedingungen nicht bestätigt werden. Foerster.

Einwirkung des Hydrazinhydrates auf das Cyanhydrin des Benzaldehyds, von A. Purgotti (*Gazz. chim.* 25, 1, 117—121). Wird Benzalcyanhydrin in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit der gleichen molecularen Menge von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, so übt das Hydrazin lediglich eine reducirende Wirksamkeit aus, und es entsteht das Nitril der Phenylessigsäure vermuthlich nach der Gleichung: $2 C_6 H_5 \cdot CH(OH)CN + H_2 N \cdot NH_2 \cdot H_2 O = 2 C_6 H_5 \cdot CH_2 CN + 3 H_2 O + N_2$.

Foerster

Physiologische Chemie.

Umwandlungen des Fibrins durch lange andauernde Einwirkung schwacher Salzlösungen, von A. Dastre (*Compt. rend.* 120, 589—592). Verf. theilt die Ergebnisse von Versuchen mit über die Wirkung sehr verdünnter Salzlösungen auf frisches Fibrin bei 40°, unter Ausschluss aller anderen Einflüsse (Mikroorganismen, Fermente). Die Salzlösungen sind in einer Verdünnung angewandt worden, wie sie im thierischen Organismus vorkommen. Es hat sich gezeigt, dass diese verdünnten Salzlösungen ebenso energisch verdauend auf das Fibrin wirken, wie dies Verf. früher von den concentrirten Lösungen festgestellt hat, dass sogar in manchen Fällen bis zu einem gewissen Grade verdünnte Lösungen energischer wirken als concentrirte. Lässt man das Fibrin in Berührung mit dem Blute, aus dem es entstanden ist, so nimmt seine Menge bald beträchtlich ab, was durch vorstehende Beobachtungen leicht erklärt wird.

Täuber.

Ueber den Antheil, welchen einerseits rein mechanische, andererseits physiologische Vorgänge an der Entwicklung von Kohlensäure durch die vom Körper getrennten Muskeln nehmen, von J. Tissot (*Compt. rend.* 120, 641—643). Die Versuche des