

aber sehr schwankende Gehalte an Kalium gefunden; Verf. glaubt diese auf eine schwer auszuwaschende Verunreinigung von Ferrocyan-
kalium zurückführen zu dürfen (vergl. auch *diese Berichte* 28, Ref. 415).

Foerster.

Organische Chemie.

Octacetylmaltose, von A. Ling und J. Baker (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 212—215). Vergl. Herzfeld, *diese Berichte* 28, 440—443.

Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Hitze auf β -Amidocrotonsäure-
ester. II.**, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 215—226).
Bei der Destillation von β -Amidocrotonsäureester geht zunächst
Ammoniumcarbamat, Alkohol, Essigester und Aceton über, dann
neben Aethylen Lutidoncarbonsäure (*diese Berichte* 26, Ref. 632) und
ihre Zersetzungsproducte Kohlensäure und Dimethylpyridon. Neben
den hier genannten Zersetzungsproducten bildet sich aber bei der
Destillation auch Dimethylpyrrol (*Lieb. Ann.* 236, 326), ein Aethoxy-
lutidin, Sdp. 217—218°, welches sich als Aethyläther des Pseudo-
lutidostyrils (*diese Berichte* 17, 2904) ausgewiesen hat, und ein bei
194—195° schmelzendes Pyridinderivat $C_6H_8N_2O$, wahrscheinlich ein
Hydroxyamidopyridin.

Schotten.

Kamala. II., von A. G. Perkin (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 230—238). Die Säuren, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure
auf Rottlerin entstehen (*diese Berichte* 26, Ref. 803) haben sich sämt-
lich als stickstoffhaltig und zwar als Nitrosäuren ausgewiesen. Die bei
282° schmelzende ist *p*-Nitrozimmtsäure, die bei 226° schmelzende ist
nicht völlig reine *o*-Nitrozimmtsäure, die bei 232° schmelzende ist *p*-Nitro-
benzoëssäure. In den Mutterlaugen der beiden ersteren Säuren wurde eine
weitere Nitroverbindung aufgefunden, wahrscheinlich *p*-Nitrobenzalde-
hyd. Der bei 192° schmelzende gelbe krystallinische Körper hat die Zu-
sammensetzung $C_{33}H_{36}O_9$ und wird als Homorottlerin bezeichnet.
Die Molecularformel des Rottlerins dürfte $C_{33}H_{30}O_9$ sein; wenigstens
bildet es entsprechend zusammengesetzte krystallisierte Salze. Das
Natriumsalz, $C_{33}H_{29}O_9 \cdot Na \cdot H_2O$, löst sich in Alkohol und in Aether,
nicht in kaltem Wasser; beim Erwärmen mit Wasser zerfällt es.
Aehnlich verhält sich das Kaliumsalz $C_{33}H_{29}O_9 \cdot K \cdot H_2O$, das Barium-
salz $(C_{33}H_{29}O_9)_2 \cdot Ba \cdot 2 H_2O$, das Strontium-, Calcium- und Bleisalz
und das Silbersalz $C_{33}H_{29}O_9 \cdot Ag$. Da die Alkalisalze sich mit Hilfe

der Alkalicarbonate in der Kälte herstellen lassen und nach den früheren Ergebnissen (l. c. und *diese Berichte* 28, Ref. 688), dürfte das Rottlerin eine einbasische Säure mit noch 6 Hydroxylen sein, $C_{33}H_{23}O(OH)_6COOH$. Mit dem Studium der Einwirkung der Alkalien auf Rottlerin ist Verf. noch beschäftigt.

Schotten.

Einige Derivate des Aethyl-*o*-toluidins, von W. Mac Callum jun. (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 246—251). Aus dem Aethyl-*o*-toluidin wurde das Nitroäthyl-*o*-toluidin ($CH_3:NHC_2H_5:NO_2 = 1:2:4$), Schmp. 81—82°, und aus diesem das Aethyltoluylendiamin, Sdp. 274—275°, hergestellt; ferner das Nitroäthylacet-*o*-toluidid, Schmp. 90°, das Bromnitroäthyl-*o*-toluidin, Schmp. 194° und das Nitroäthylnitroso-*o*-toluidin, Schmp. 56°. Das letztere liess sich in die isomere, im Kern nitrosirte Verbindung nicht umwandeln, ebensowenig durch wasserentziehende Mittel in ein Isindazol. Diazotirtes *o*-Toluidin verbindet sich nicht mit Nitroäthyl-*o*-toluidin, wohl aber diazotirtes *p*-Nitro-*o*-toluidin mit Aethyl-*o*-toluidin und diazotirtes *p*-Nitro-*o*-toluidin mit Nitroäthyl-*o*-toluidin. Das im letzteren Fall erhaltene Aethyldiazoamidonitrotoluol, Schmp. 125°, wird von heissem Eisessig in das bei 180° schmelzende Nitroindazol (*diese Berichte* 24, 4160) umgewandelt.

Schotten.

Zur Kenntniss des *o*-Phenobenzylamins und Cyclophenylenbenzylidenoxyds, von P. Cohn (*Monatsh. f. Chem.* 16, 267—282). Das vom Verf. (*diese Berichte* 28, Ref. 291—292) durch Reduction des Phenylindoxazens bereitete *p*-Kresolphénylamin $OH \cdot C_6H_5 \cdot CH \cdot (NH_2)C_6H_5$ wird jetzt *o*-Phenobenzylamin genannt. Die Base liefert ein Di-Benzoylderivat $C_{27}H_{21}NO_3$, welches weder säure- noch alkalilöslich ist, (vergl. l. c.), und einen Aethyläther (fest), dessen Platinsalz $(C_{15}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ orangerothe Krystalle darstellt, ist stark giftig, optisch inactiv, spaltet bei 130—150° Ammoniak ab und zerfällt, wenn man sie (5 g) mit Salzsäure (5 g starke Säure auf 20 ccm verdünnt) ca. 3—4 Stunden auf 130—140° und dann ebensolange auf 150° erhitzt, in Ammoniak und Cyclophenylenbenzylidenoxyd $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} > C_6H_5$ (90 pCt. der theoretischen Ausbeute). Letzteres krystallisirt aus Benzol in gelben Nadelchen (monoklin), löst sich nicht in Mineralsäuren, dagegen in verdünntem Alkali mit brauner Farbe, ferner leicht in Eisessig, Alkohol etc., erweicht bei 170°, dunkelt dabei rasch nach und ist bei 210° eine dickflüssige, schwarze Masse. Der Körper bildet mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat $C_{13}H_9(C_2H_3O)O$, welches aus Eisessig in Nadelchen anschießt, die bei 180° unter Gelbfärbung erweichen und bei 190° eine dicke Flüssigkeit bilden. Im Hinblick auf dies Acetylproduct und ähnliche Derivate wird eine desmotrope Modification $C_6H_4 : C(OH) \cdot C_6H_5$ angenommen. Das Benzooat $C_{13}H_9(C_7H_5O)O$ ein gelbliches,

krystallinisches Pulver sintert bei 150° unter Dunkelfärbung zusammen und ist bei 190° eine dicke, schmierige Masse. Das Aethylderivat $C_{15}H_{14}O$, feine Kryställchen, erweicht bei 150° und bildet bei 168 bis 170° ein dickes, braunes Oel. Das Natriumsalz $C_{13}H_9NaO$ ist ein braunes, leicht lösliches Pulver.

Gabriel.

Studien über Quercetin und seine Derivate [XI. Abhdlg.] von J. Herzig (*Monatsh. f. Chem.* 16, 312—320). Verf. wendet sich zunächst gegen Liebermann's Bemerkungen (*diese Berichte* 28, Ref. 325) und recapitulirt die Beweise für die Quercetinformel $C_{15}H_{10}O_7$. — Er zeigt sodann, dass Dibromacetyltetraäthylquercetin, $C_{25}H_{26}Br_2O_8$, schwachgelbliche Nadeln vom Schmp. 154—157° sich aus Dibromtetraäthylquercetin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink (nicht Natriumacetat, vgl. *diese Berichte* 28, Ref. 293) bereiten lässt. Aus Dibromäthyleuxanthon, $C_{15}H_{10}Br_2O_4$ (gelbe Nadeln vom Schmp. 205—207°) erhält man ein Monoacetylderivat, $C_{17}H_{12}Br_2O_5$, in gelblichen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 186 bis 190°. (vgl. *diese Berichte* 27, 2119).

Gabriel.

Ueber Hydrirungsversuche mit Cinchonin, von Fr. Konek Edler v. Norwall (*Monatsh. f. Chem.* 16, 321—332). I. Die Hydrirung mit Natrium und Alkohol ergab ein dunkelgelbes, ätherlösliches, zu einem Firniss eintrocknendes Oel; daraus erhielt man ein zersetzliches, braungelbes, flockiges Platinsalz, welches anscheinend ein Gemenge von XH_2PtCl_6 und $X_2H_2PtCl_6$ ($X =$ Cinchonin oder Hydrocinchonin) darstellte. Ferner wurden aus den firnissähnlichen Hydrobasen durch Lösen in Salzsäure, Klären der Lösung mit Aether und fractionirte Ausfällung mit Ammoniak amorphe Fällungen erhalten, welche nach dem Trocknen und Auswaschen gelbe Pulver bildeten, bei 40—50° erweichten, bei 60—80° schmolzen und annähernd die Zusammensetzung eines Dihydrocinchonins zeigten.

II. Die Hydrirung mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung lieferte ein ätherlösliches Oel, aus welchem durch Lösen in Salzsäure und fractionirtes Füllen mit Ammoniak gelbliche amorphe Massen von Dihydrocinchonin, $C_{19}H_{24}N_2O$ erhalten wurden, aus dem ein Jodhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O \cdot 2HJ$ (rothgelbe Flocken) sich gewinnen liess.

III. Die Hydrirung mit Zinn und Salzsäure führte zu einem molecularen Gemenge von Cinchonin und Hydrochlorcinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_{19}H_{23}N_2OCl$, welches aus Alkoholbenzol in Nadelchen vom Schmp. 228° anschiesst und beim Verreiben mit Salzsäure ein schwerlösliches Chlorhydrat, $C_{19}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl$, liefert, aus dem durch Soda das von Königs (*diese Berichte* 20, 2519) bereitete Hydrochlorcinchonin vom Schmp. 214° abgeschieden wird. Mit letz-

terem erwies sich Zorn's Chlorcinchonid (= Hesse's Hydrochlorapocinchonin) identisch, welches durch Erhitzen von Cinchonin mit Salzsäure auf 140—150° bereitet wurde. Gabriel.

Einige Derivate der Galactonsäure, von E. Kohn (*Monatsh. f. Chem.* 16, 333—343). Da sich nach Skraup (*diese Berichte* 26, Ref. 705) bei der Verseifung des tetraacetylirten Schleimsäurediäthylesters nur zum Theil Schleimsäure zurückbildet, zum grösseren Theil aber eine syrupöse Säure entsteht (die auch aus dem Tetrapropionylschleimsäureester, *diese Berichte* 27, Ref. 412, gewonnen wird), so hat Verf. eine ähnliche Verbindung, das Pentacetat des Galactonsäureesters, unter analogen Verhältnissen geprüft, wobei sich jedoch lediglich Galactonsäure als Verseifungsproduct auffinden liess. — Zur Bereitung des Esters wurde galactonsaurer Kalk in Alkohol aufgeschlämmt, und Salzsäuregas eingeleitet, wobei eine Lösung entstand, aus der sich eine anfangs gallertartige, bald krystallinisch werdende, hygroskopische Fällung von $(C_6H_{11}O_7)_2(C_2H_5)_2 \cdot CaCl_2$ abschied. Aus dieser Chlorcalciumverbindung des Galactonesters konnte jedoch der freie Ester wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht, wohl aber dessen Pentacetat, $CH_2(O C_2H_5O) \cdot [CH \cdot O C_2H_5O]_4 \cdot CO_2 C_2H_5$, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid (schlechter durch Acetylchlorid) in Krystallen vom Schmp. 101—102° bereitet werden. Aus dieser Acetylverbindung wurde mittels Ammoniak Galactonsäureamid, $C_5H_{11}O_5 \cdot CONH_2$, welches bei 172—173° unter Bräunung und Gasentwicklung schmilzt, dargestellt; aus der Galactonsäure oder aus der oben erwähnten Chlorcalciumverbindung lässt sich Galactonsäureanilid, $C_5H_{11}O_5 \cdot CONH C_6H_5$, in Blättchen vom Schmp. 210° gewinnen. Gabriel.

Physikalische Eigenschaften des Acetylens; Acetylenhydrat, von P. Villard (*Compt. rend.* 120, 1262—1265). Lässt man flüssiges Acetylen rasch verdunsten, so hinterlässt es festes Acetylen; Acetylen verhält sich also in dieser Beziehung ganz wie Kohlendioxyd. Der Schmp. des Acetylens liegt bei — 81°. Der Druck des Acetylens bei verschiedenen Temperaturen wurde bestimmt und beispielsweise gefunden: bei — 85° 1 Atm.; bei — 40° 7.7 Atm.; bei 0° 26.05 Atm.; bei + 20.2° 42.8 Atm. Die gefundenen Werthe weichen von denen älterer Autoren ein wenig ab, wahrscheinlich ist das von diesen benutzte Acetylen nicht ganz rein gewesen. Das Acetylenhydrat, auf dessen Existenz schon früher hingewiesen worden ist, ist von Neuem hergestellt und seine Zusammensetzung ermittelt worden. Es besitzt die Formel $C_2H_2, 6 H_2O$. Täuber.

Synthese nitrirter Alkohole, von L. Henry (*Compt. rend.* 120, 1265—1268). Mischt man äquimoleculare Mengen von Nitromethan und Acetaldehyd und fügt eine kleine Menge Aetzkali zu dem Gemisch, so findet eine heftige Reaction statt unter Bildung von Nitroisopropyl-

alkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3\text{NO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$. Für die Darstellung dieser Verbindung verwendet man an Stelle von Aetzkali besser das milder wirkende Kaliumcarbonat und fügt ausserdem Wasser zu dem Reaktionsgemisch hinzu. Der Nitroisopropylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. bei $18^\circ = 1.191$; Sdp. bei 30 mm 112° . Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und erstarrt bei -60° krystallinisch. Er brennt mit grünlich-gelber Flamme. Heftiger noch als Acetaldehyd wirkt Formaldehyd auf Nitromethan ein, während die höheren Homologen des Acetaldehyds träger wirken. Die polymerisirten Aldehyde sind ohne Wirkung.

Täuber.

Condensation der Aldehyde mit den gesättigten Ketonen, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 120, 1269—1272). Wie Verff. schon vor einiger Zeit (*diese Berichte* 27, Ref. 121) mitgeteilt haben, condensirt sich Isovaleraldehyd in der analogen Weise wie aromatische Aldehyde unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge mit Aceton unter Bildung des ungesättigten Aldehyds, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Diese Reaction ist auf ihre allgemeine Anwendbarkeit geprüft worden, wobei sich ergeben hat, dass von allen Ketonen nur das Aceton sich leicht mit Aldehyden condensirt, und dass andererseits mit zunehmendem Moleculargewicht des Aldehyds dessen Reactionsfähigkeit dem Aceton gegenüber sich verringert.

Täuber.

Zur Geschichte der Alkaloide der Fumariaceen und Papaveraceen, von Battandier (*Compt. rend.* 120, 1276—1277). Verf. hat in *Bocconia frutescens*, einer aus dem botan. Garten zu Algier stammenden Papaveracee das Fumarin aufgefunden; daneben fand er ein neues Alkaloid, dem er den Namen Bocconin gegeben hat, ferner Spuren eines dritten dem Chelidonin ähnlichen Alkaloïds und endlich grössere Mengen Chelerythrin. Er macht Angaben über die qualitativen Reactionen der genannten Basen. Diese Angaben weichen in einigen Punkten, die für den Toxikologen vielleicht Interesse besitzen, von schon vorhandenen Angaben ab.

Täuber.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Campholsäure, Carboxyloampholsäure und Phtalsäure, von A. Haller (*Compt. rend.* 120, 1326—1329). Die Campholsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, verhält sich gegenüber dem Phenylisocyanat, wie die anderen monocarboxylirten Säuren, indem sie bei Temperaturen unterhalb 100° neben Kohlendioxyd und symmetrischem Diphenylharnstoff Campholsäureanhydrid vom Schmp. $55 - 56^\circ$, bei Temperaturen von $150 - 160^\circ$ aber Campholsäureanilid vom Schmp. $90 - 91^\circ$ liefert. Die Carboxylcampholsäure,

$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, giebt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf $150 - 170^\circ$ ein Dianilid vom Schmp. $222 - 223^\circ$, welches durch Erwärmen mit alkoholischem Kali einen Anilinrest verliert und in die

einbasische Säure, $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, vom Schmp. 203° übergeht.

Die Isophtalsäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Carboxylcampholsäure, indem sie mit Phenylisocyanat bei $150 - 160^\circ$ das bei 250° schmelzende Dianilid giebt; die Terephtalsäure dagegen verhält sich völlig indifferent.

Täuber.

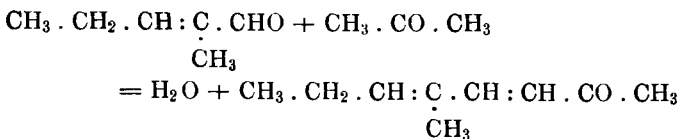
Ueber die Condensationsproducte des Isovaleraldehyds (Methyl . 2 . butanal . 4); Beobachtungen, die sich auf die Mittheilung von Barbier und Bouveault beziehen, von C. Friedel (*Compt. rend.* 120, 1394). Durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Valeraldehyd hat Verf. ein Condensationsproduct erhalten, das mit einem von Barbier und Bouveault beschriebenen identisch ist. Die letztgenannten Autoren betrachten die Verbindung als Aldehyd, nämlich als Dimethyl . 2 . 6 . hepten . 3 . methylal . 3, während Friedel für die Ketonnatur derselben eintritt und vor den von Barbier und Bouveault gezogenen Schlüssen warnt.

Täuber.

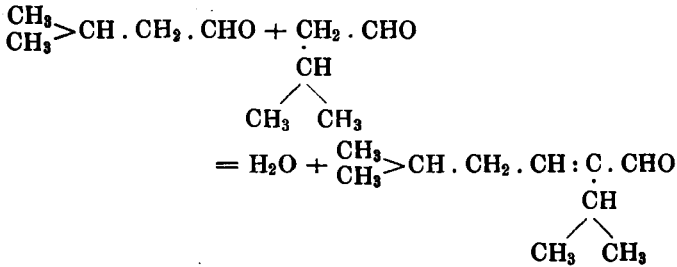
Eigenschaften der festen Kohlensäure, von P. Villard und R. Jarry (*Compt. rend.* 120, 1413—1416). In Anbetracht verschiedener Widersprüche in den Angaben über die feste Kohlensäure sind diese Angaben von den Verff. controlirt worden. Die feste Kohlensäure schmilzt bei -56.7° unter einem Druck von 5.1 Atm. Sie ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Die Temperatur der unter Atmosphärendruck befindlichen, d. h. also der unter gewöhnlichem Druck siedenden festen Kohlensäure liegt constant bei -79° . Es ist ein Irrthum, dass durch Zufügung von Aether die Temperatur des festen Kohlendioxyds herabgesetzt werde; man erzielt selbst dann, wenn man auf -79° abgekühlten Aether mit fester Kohlensäure mischt nur eine Temperaturerniedrigung von ungefähr 1° . Dagegen erreicht man eine sehr beträchtliche Temperaturherabsetzung, wenn man die feste Kohlensäure im Vacuum verdunsten lässt. Bei 5 mm Druck ist die Temperatur dann constant -125° . Die Verdunstung findet auch hier nur langsam statt.

Täuber.

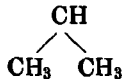
Condensation ungesättigter Aldehyde der Fettreihe mit Aceton; Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 120, 1420—1423). Bringt man ein Gemisch von 100 g Methyläthylacrolein und 100 g Aceton in 1 L Wasser und fügt 50 ccm 10-procentiger Natronlauge hinzu, so findet Condensation statt; dieselbe vollendet sich bei häufigem Umrühren des Gemisches in 24 Std. und vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Das entstandene Keton ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 8 mm Druck bei 97° siedet und das spec. Gew. 0.917 besitzt. Mit Chlorzink gekocht bildet es unter Wasseraustritt Pseudocumol, allerdings in schlechter Ausbeute. In analoger Weise wie das Methyläthylacrolein lässt sich aus Isovaleraldehyd das α -Isopropyl- β -Isobutylacrolein (Dimethyl 2.6.hepten.3.methylal.3) darstellen:



Dasselbe siedet unter 6 mm Druck bei 73°. Die Aldehydnatur ist durch Darstellung des Oxims und des Nitrils aus diesem nachgewiesen worden. Das Oxim ist ein Oel, das unter 8 mm Druck bei 115° siedet, das Nitril siedet unter gleichem Druck bei 88—89°. Der neue Aldehyd lässt sich wiederum mittels sehr verdünnter Natronlauge mit Aceton zu dem doppelt ungesättigten Keton $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ condensiren und dieses



liefert beim Erhitzen mit Chlorzink durch innere Condensation das 2,4-Diisopropyltoluol; Sdp. ca. 220°. Die Ausbeute ist besser als beim Pseudocumol.

Täuber.

Doppelverbindungen von Nitrilen der aliphatischen und der aromatischen Reihe mit Aluminiumchlorid, von G. Perrier (*Compt. rend.* 120, 1423—1426). Die Nitrile scheinen ganz allgemein mit Aluminiumchlorid drei Gruppen von Verbindungen zu liefern: Vereint man die Substanzen direct mit einander ohne Verdünnungsmittel, so erhält man Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6, 4 \text{RCN}$; verdünnt man das Nitril vor dem Eintragen des Aluminiumchlorids mit Schwefelkohlenstoff, so werden Verbindungen der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6, 2 \text{RCN}$ gewonnen. Die letzteren Doppelverbindungen liefern bei hoher Temperatur Destillate von der Formel $\text{Al}_2\text{Cl}_6, \text{RCN}$. Dargestellt und analysirt sind die Verbindungen folgender Nitrile mit Aluminiumchlorid: Cyanwasserstoff, Acetonitril, Propionitril, Benzonitril. Dieselben stellen zumeist weisse, krystallinische Pulver dar, die ziemlich niedrige Schmelzpunkte besitzen (50—150°) und aus denen durch Wasser das Nitril regenerirt wird.

Täuber.

Ueber die Bestandtheile des amerikanischen Pfefferminzöles, von F. B. Power und Cl. Kleber (*Arch. d. Pharm.* 232, 639—659). Ein grösseres Quantum unverfälschtes, amerikanisches Pfefferminzöl wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Ein sehr kleines Quantum ging bei 30—110° über und erwies sich als ein Gemisch von Acetaldehyd und Isovaleraldehyd. Eine ziemlich bedeutende Fraction, welche zwischen 155—170° destillirte, bestand hauptsächlich aus Pinen, während Menthen nicht nachgewiesen werden konnte. Die um 170° siedenden Fractionen erwiesen sich als reich an Phellandren, ein bei 174—177° aufgefangenes Destillat liess sich als Cineol charakterisiren und eine etwas höher siedende Fraction lieferte das Tetrabromid des Limonens. Nebenbei wurde auch Dipententetrabromid gewonnen, doch liess es sich nicht entscheiden, ob Dipenten im ursprünglichen Oel bereits vorhanden ist oder sich erst secundär gebildet hat. Fraction 205—209° ergab Menthon, die Hauptfraction 209—220° bestand aus Menthol. Der Siedepunkt des letzteren wurde unter 758 mm Druck bei 215.5° gefunden. Die höher siedenden Fractionen enthalten Mentholester. Nach dem Verseifen wurde daraus Menthol und ein bei 270—280° destillirendes Oel isolirt, welches sich als Cadinen erwies; die in der alkalischen Lösung verbliebenen Säuren wurden mit Schwefelsäure frei gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht eine in dem Gemisch enthaltene Oxysäure in ihr Lacton über, welches durch Behandeln mit Soda rein erhalten wird. Es destillirte unter 752 mm Druck bei 251.5° und erstarrte zu grossen, compacten Prismen (Erstarrungstemperatur 23°). Das Lacton hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$, ist nicht in Wasser, wohl aber leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln löslich. Die daraus dargestellte Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$ liefert aus Petroläther Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Die nach Abtrennung des Lactons verbleibenden Säuren erwiesen sich als Essigsäure und Isovaleriansäure; ferner scheint daneben noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_{12}O_2$ vorhanden zu sein. Verff. geben zum Schluss ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Menthols in Pfefferminzölen an, welches darauf beruht, dass sich Menthol quantitativ in den Essigester überführen lässt. Ungefähr 20 g Pfefferminzöl werden mit 20 ccm Normalnatronlauge eine Stunde gekocht und das unverbrauchte Alkali zurücktitrirt. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Lauge entspricht 0.156 als Ester vorhandenen Menthols. Durch Wasserzusatz wird jetzt das Oel ausgeschieden, gut mit Wasser gewaschen und dann mit dem gleichen Volumen Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat eine Stunde lang gekocht. Das Reactionsproduct wird mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, getrocknet und filtrirt. Dann wird ein bestimmtes Quantum des gewogenen Productes wieder verseift und

zurücktitrirt, wodurch sich die Gesamtmenge des Menthols, welches im Pfefferminzöl im gebundenen und freien Zustande vorhanden war, finden lässt.

Freund.

Untersuchungen über die Secrete, mitgetheilt von A. Tschirch.
 11. Ueber den Succinit, von E. Aweng (*Arch. d. Pharm.* 232, 660—688). Mit dem Namen »Succinit« bezeichnet man eine Bernsteinart, welche von *Pinus succinifer* her stammt. Das Material wurde durch Behandeln mit Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt. In ersterem ist der Hauptmenge nach eine Harzsäure, die Succinoabietinsäure, $C_{80}H_{120}O_5$, enthalten; in kleiner Quantität findet sich daneben der Borneolester dieser Harzsäure vor, aus welchem reines Borneol abgetrennt wurde. Die Succinoabietinsäure bildet ein krystallinisches, gelbliches Pulver vom Schmp. 145° . Durch Analyse des Silbersalzes wurde nachgewiesen, dass sie zweibasisch ist. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entsteht ein Körper mit sauren Eigenschaften, die amorphe Succinosilvinsäure, $C_{24}H_{36}O_2$, und eine Verbindung von Alkoholcharakter, das Succinoabietol, $C_{40}H_{60}O_2$, ein krystallinisches Pulver, Schmp. $124^{\circ}C$. — Der in Alkohol unlösliche Bestandtheil des Succinits, das Succinin von Berzelius, wird ausschliesslich gebildet durch den Bernstein säureester eines neuen Harzalkoholes, welcher den Namen »Succinoresinol« erhalten hat. Die Verbindung ist ein amorphes Pulver vom Schmp. 275° , unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Die Analysen deuten auf die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$.

Freund.

Ueber das Vorkommen des Citronellals neben Citral im Citronenöl, von O. Doebner (*Arch. d. Pharm.* 232, 688—691). Mit Hilfe seiner in *diesen Berichten* 17, 352 und 2020, beschriebenen Methode hat Verf. aus 120 g *Oleum Citri Ia Pharm. Germ. III* 11 g einer krystallinischen Substanz abgetrennt, welche in Citryl- β -naphthocinchoninsäure, $C_{10}H_6$

$$\begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_{15} \\ \text{C} = \dot{\text{C}}\text{H} \\ \cdot \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \quad (\text{etwa } 1/4) \text{ und Citronellal-}\beta\text{-}$$

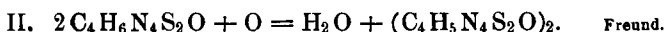
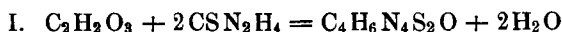
$$\begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_9\text{H}_{17} \\ \text{C} = \dot{\text{C}}\text{H} \\ \cdot \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \quad (\text{etwa } 3/4) \text{ zerlegt werden konnte.}$$

Freund.

Ueber das Polysulphydrat des Brucins, von O. Döbner (*Arch. d. Pharm.* 232, 693—697). E. Schmidt hat aus Brucin mittels Schwefelwasserstoff ein Polysulfid $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3(H_2S_8)_2$ dargestellt. Wird Brucin in alkoholischer Lösung mit gelbem Schwefelammon behandelt, so gewinnt man grosse, orangerothe Krystalle, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, welchen sehr wahrscheinlich die Formel $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3H_2S_8 + 2H_2O$ zukommt.

Freund.

Ueber Scharlachsäure, ein Thioharnstoffderivat der Glyoxylsäure, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 698—704). Durch Zusammenreiben von Sulfoharnstoff mit Glyoxylsäure lässt sich ein zinnoberrothes Pulver darstellen, welches in Alkohol, Aether, Aceton und kaltem Wasser schwer löslich ist und als »Scharlachsäure« bezeichnet wird. In Alkali und Ammoniak löst es sich mit prachtvoll rothgelber Farbe. Verf. ist der Ansicht, dass die Substanz in folgender Weise entstanden sei:



Zur Kenntniss der Glyoxylsäure. II., von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 232, 704—718). In der vorliegenden Abhandlung werden Condensationsproducte der Glyoxylsäure mit Phenolen beschrieben. α -Diresorcinessigsäure bildet Nadeln, die bei 279° noch nicht geschmolzen waren, und löst sich in Alkali mit tief blauer Farbe, welche bald in Roth umschlägt. Die Diacetylverbindung ist amorph. Neben der α -Säure entsteht eine isomere, amorphe Verbindung, die β -Diresorcinessigsäure. — Mit Brenzcatechin bildet Glyoxylsäure die amorphe β -Dipyrocatechinoessigsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$. — Ebenso ist die β -Dipyrogallolessigsäure amorph. Freund.

Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Basanacantha spinosa var. ferox Schum., von B. Grützner (*Arch. d. Pharm.* 233, 1—5). Der betreffende krystallisirte Stoff erwies sich identisch mit Mannit, dessen Vorkommen sowohl in den Blättern wie in der Rinde nachgewiesen wurde. Freund.

Die Verflüssigung des Chloralhydrats mit Phenol und Stearoptenen sowie der letzteren unter sich, von Ed. Schär (*Arch. d. Pharm.* 233, 5—25). Freund.

Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf aromatische Aether, von W. Antenrieth (*Arch. d. Pharm.* 233, 26—42). Es hat sich als allgemeine Regel ergeben, dass gemischte aromatische Aether durch das Pentachlorid nicht gespalten werden, sondern nur Chlorirung eintritt. Bei dem Stadium der Reaction wurden einige neue Verbindungen erhalten. p -Chlorphenetol, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Oel, Sdp. 212—215°; α -Chlor- β -Naphtolmethyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right\rangle$ (1), stark riechende Blättchen, Schmp. 78°; Aethoxytrichlorchinoxalin $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{N} = \dot{\text{C}} \cdot \text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_2$, Nadelchen vom Schmp. 144°, entsteht aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{N} = \dot{\text{C}} \cdot \text{OH} \end{array} \right\rangle$. Benzoë- p -chlorphenylester, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, aus dem Phenol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und

Natronlauge erhalten, bildet Blättchen vom Schmp. 86° , während die entsprechende Orthoverbindung ein Oel vom Sdp. $314-316^{\circ}$ darstellt.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der mitteleuropäischen Galläpfel, sowie der Scrophularia nodosa L., von F. Koch (*Arch. d. Pharm.* 233, 48—99). Verf. gelangte zu folgenden Resultaten: 1. Der Tanningehalt der Galläpfel beträgt circa 16 pCt. 2. Während der Zuckergehalt sich um das $2\frac{1}{2}$ fache vermehrt, bleibt der Gerbstoffgehalt vor der Reife und bei erlangter Reife derselbe. 3. Der in den Galläpfeln enthaltene Zucker ist krystallisirbar und Dextrose. 4. Ellagsäure findet sich nicht präformirt. 5. Tannin und Gallussäure zeigen ebenfalls den Uebergang der durch Eisenchlorid erzeugten Färbung in Violet und Roth. 6. Ausser den normalen, bis jetzt bekannten Bestandtheilen enthalten die Galläpfel noch einen harzartigen Körper, das Gallocerin, $C_{20}H_{36}O_2$. Das ätherische Extract von Scrophularia nodosa L. enthält 1. Lecithin; 2. freie Zimmtsäure; 3. Buttersäure. Das alkoholische Extract enthält 1. Kaffeegerbsäure; 2. einen Zucker, wahrscheinlich Glukose; 3. ein Harz, aus dem sich Zimmtsäure abspalten lässt. — Das Walz'sche Scrophularin soll nach des Verf. Untersuchungen nicht existiren, das Scrophularosmin mit Palmitinsäure, das Scrophularacrin mit Zimmtsäure identisch sein.

Freund.

Das Vorkommen von Hesperidin in Folia Bucco und seine Krystallformen, von P. Zenetti (*Arch. d. Pharm.* 233, 104—110).

Freund.

Zur Kenntniss der Glyoxylsäure. III., von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 233, 100—104). Durch Einwirkung von Glyoxylsäure auf *p*-Toluidin wurden drei Verbindungen erhalten; *p*-Toluidin-essigsäureparatoluid, $C_7H_7.NH.CO.CH=N.C_7H_7$ ist ein rothbraunes Harz, *p*-Toluidinessigsäure, $HO_2C.CH=N.C_7H_7$, bildet ein Krystallpulver vom Schmp. 193° , *p*-Toluyyl-*p*-methylimisatin,

$CH_3.C_6H_3 \begin{cases} C=N.C_7H_7 \\ >CO \\ NH \end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben

Blättchen vom Schmp. 259° .

Freund.

Zur Kenntniss der Glyoxylsäure. IV., von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 233, 111—118). Bei der Einwirkung von Glyoxylsäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure wurden Derivate der Diphenylglycolsäure erhalten, deren Bildung wahrscheinlich auf intermediäre Entstehung von Oxalsäure zurückzuführen ist. Bei Anwendung von Benzol entstand das Diphenylglycolid, $C_{14}H_{10}O_2$, Krystalle vom Schmp. 140° , während Toluol Ditolylglycolid, $C_{16}H_{14}O_2$, Schmp. $131-132^{\circ}$, liefert. Durch Behandlung mit Barytwasser und Zersetzen des entstandenen Salzes entsteht Anhydrotolylglycolsäure, $C_{32}H_{30}O_5$, eine amorphe Substanz.

Freund.

Ueber Glucosazon aus Sumach und Vallonen, von C. Böttinger (*Arch. d. Pharm.* 233, 125). Die betreffenden Osazone, welche früher nicht rein erhalten wurden, wurden neuerdings mit dem Osazon des Traubenzuckers identificirt.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der Alkaloide von Berberis aquifolium, von H. Pommerehne (*Arch. d. Pharm.* 233, 127—174). Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, sind in *Berberis aquifolium* drei Alkaloide enthalten, ausser Berberin noch Oxyacanthin und Berbamin. Verf. hat von dem Oxyacanthin eine grössere Anzahl von Salzen nochmals analysirt und die Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ für das Alkaloid bestätigt gefunden. Von den drei Sauerstoffatomen ist eines in Form von Hydroxyl, die beiden andern als Methoxylgruppen vorhanden. Durch Darstellung eines Jodmethyates, Schmp. 248—250°, von der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3 \cdot CH_3J + 2H_2O$ wurde die tertiäre Natur der Base erwiesen. In alkoholischer Lösung ist α_D bei 20° = + 174°5'. — Das Berbamin besitzt, nach den für sein Hydrochlorid und Platinsalz gefundenen Werthen die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$. — Vom Berberin hat Verf. das neutrale Sulfat $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ sowie das Bicarbonat $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCO_3 + 2H_2O$ analysirt. Die von Henry behauptete Existenz der Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCN$ fand Verf. bestätigt. Das Berberin liefert mit Halogenalkylen Additionsproducte, die aber nicht sehr beständig sind.

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der ätherischen Oele, von E. Gilde-meister (*Arch. d. Pharm.* 233, 174—189). I. Ueber Limettöl. Die das Oel liefernde Pflanze ist die südeuropäische Limette, *Citrus Limetta* Risso. Verf. hat das Oel erst verseift und dann fractionirt. Die bis 190° übergelenden Theile enthielten hauptsächlich Limonen. Dann wurde im Vacuum weiter fractionirt und dabei unter 13 mm Druck bei 88.3—89.5° links drehendes Linalool abgeschieden, welches in dem ursprünglichen Oel nur zum kleinsten Theile in freiem Zustande, der Hauptmenge nach als Essigsäureester enthalten ist. Da Linkslinalool bei der Veresterung nach der Bertram'schen Methode Rechtsester liefert, ist die Beobachtung, dass der in dem Limettöl vorhandene Ester linksdrehend ist, noch besonders hervorzuheben. II. Ueber Smyrnaer Priganumöl. Die Untersuchung hat ergeben, dass das Oel grösstentheils aus Linkslinalool besteht. Im Vorlauf findet sich Cymol und sehr wenig eines nicht näher untersuchten Körpers, dessen spec. Gewicht niedriger ist wie das der bekannten Terpene. Der sich mit Alkalien verbindende Theil des Priganumöles ist, wie schon Jahns festgestellt hat, Carvacrol. Ueber die botanische Abstammung des Oeles kann Verf. keine Mittheilungen machen.

Freund.

Ueber Cultivirung von *Crenothrix polyspora* auf festem Nährboden, von O. Rössler (*Arch. d. Pharm.* 233, 189—191).

Freund.

Ueber den Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sogenannten mürben Bernstein, von O. Helm (*Arch. d. Pharm.* 233, 191—199). Bemerkung zu der Abhandlung von Aweng über den Succinit.

Freund.

Zur Kenntniss der Glyoxylsäure V., von C. Böttlinger (*Arch. d. Pharm.* 233, 199—209). Glyoxylsäure vereinigt sich mit den drei Amidobenzoëssäuren zu Körpern von der Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}_2\text{CH}$. Die Verbindungen sind amorph.

Freund.

Ueber die höchste Bildungstemperatur und die Zersetzungstemperatur einiger Diazochloride der aromatischen Reihe, von G. Oddo (*Gazz. chim.* 25, 1, 327—339; *Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1895, I Sem. 395—403.) Als Verf. früher versuchte (*diese Berichte* 24, Ref. 370), Nitraniline in Diazofluoride überzuführen, erhielt er stets an Stelle derselben Diazoamidverbindungen, (keine Amidoazoverbindungen, wie damals angegeben wurde). Es mussten also die gesuchten Verbindungen entstanden sein; sie hatten aber alsbald mit noch unzersetzter Base weiter reagirt; die Versuchstemperatur lag nahe beim Siedepunkt wässriger Flusssäure. Den gleichen Verlauf nimmt der Vorgang, wenn man *p*- oder *m*-Nitranilin bei 90—100° in salzsaurer Lösung mit Kaliumnitrit diazotirt. Dass sich *p*-Nitrodiazobenzolchlorid bei 90° bei Gegenwart von Wasser noch reichlich zu bilden vermag, kann man ferner dadurch nachweisen, dass man *p*-Nitranilinchlorhydrat in Salzsäure aufschwemmt, diese auf 85—90° erhitzt und schnell salpetrige Säure einleitet und deren Zuleitung unterbricht, sobald Gasblasen zu entweichen beginnen. Kühlt man nun die erhaltene Lösung ab und schüttelt wiederholt mit einem Gemenge von Alkohol und Aether, so erhält man in reichlicher Ausbeute das in langen weissen Nadeln krystallisirende *p*-Nitrodiazobenzolchlorid. Dies zersetzt sich in trockenem Zustande schon bei 85° unter Knall. Dasselbe wurde auch durch Behandeln einer absolut alkoholischen Lösung von 4 Mol. *p*-Nitranilinchlorhydrat mit 1 Mol. Amylnitrit bei Gegenwart von 2 Mol. Salzsäure (spec. Gew. 1.16) unter Eiskühlung erhalten (vergl. *diese Berichte* 23, 2996) ähnlich wurden ferner *m*-Nitrodiazobenzolchlorid, *o*-Diazophenolchlorid und α -Diazonaphtalinchlorid in Krystallen dargestellt. Diese letzteren Chloride zersetzen sich in trockenem Zustande bei 118°, 96° und 152° und zwar nur das erstere, dasjenige des *m*-Nitrodiazobenzols, gleich dem der *p*-Verbindung unter Knall. Während dieses aber, wie gezeigt, in Lösung noch bei 100°, also bei viel höherer Temperatur als in trockenem Zustande, beständig ist, zersetzt sich *m*-Nitrodiazobenzolchlorid bei 100° schon in viel reichlicherer Menge und α -Diazonaphtalinchlorid bildet sich in wässriger Lösung nur bis 60°, *o*-Diazophenolchlorid nur unterhalb 60°.

Foerster.

Verhalten der Thioessigsäure zu Salzlösungen, von N. Tarugi (*Gazz. chim.* 25, 1, 341—352). Es wurden einige Schwermetalle mit der neuerdings als Ersatz des Schwefelwasserstoffs empfohlenen (*diese Berichte* 27, 3438; 28, 1204) Thioessigsäure untersucht. Setzt man Thioessigsäure zu einer wässrigen Lösung eines Quecksilbersalzes, so scheiden sich weisse Doppelverbindungen von Quecksilbersulfid mit dem grade angewandten Quecksilbersalz aus. Lässt man aber Thioessigsäure auf eine alkoholische Lösung von Quecksilberacetat einwirken und krystallisirt den dabei entstehenden Niederschlag aus Chloroform um, so hinterbleibt ein gelber Niederschlag $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Hg}$. HgO ungelöst, und aus dem Filtrat schießen perlmutterglänzende Krystalle von $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Hg}$ an. Durch wässrige Säuren wird das Salz in die oben erwähnten, weissen Niederschläge verwandelt. Neutrale Kupferlösungen werden von Thioessigsäure alsbald unter Abscheidung von Schwefelkupfer gefällt; filtrirt man dies schnell ab, so trübt sich das anfangs klare Filtrat unter Abscheidung von rothem, amorphem $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{Cu}$. Aus Cadmiumlösungen wird leicht weisses amorphes Cadmiumthioacetat gefällt; in neutraler Bleiacetatlösung entsteht ein Gemenge von Sulfid und Thioacetat; letzteres wird durch heisses Wasser entzogen und krystallisirt daraus in kleinen, seidenglänzenden Krystallen.

Foerster.

Ueber die Umsetzungsproducte der aus dem zerfliesslichen Alkaloïd von Lupinus albus erhaltenen Bromverbindung, von A. Soldaini (*Gazz. chim.* 25, 1, 352—364). Man setzt aus 11.7 g des Chlorhydrats der zerfliesslichen Base $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ die letztere in Freiheit, löst sie in 30 ccm Eisessig und lässt 11.6 g Brom in 26 ccm Eisessig bei $11^\circ \frac{1}{2}$ Stunde darauf einwirken; man wäscht die ausgeschiedene Tetrabromverbindung mit Aether, trocknet sie unter Lichtabschluss über Schwefelsäure und kocht dann mit 60 ccm Alkohol $\frac{3}{4}$ Stunden; hierbei wird die Lösung farblos, und es krystallisirt das Bromhydrat einer Base $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ (Schmp. 233—234°, unter Zers.). Vergl. auch *diese Berichte* 26, Ref. 687. Dieses Bromhydrat ist ebenso wie die freie, stark alkalische Base linksdrehend; aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats wird ein aus siedender Salzsäure mit $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisirendes Platinsalz erhalten; das Goldsalz zersetzt sich gegen 163° . Die Base scheint also vom Tropin, mit dem sie isomer ist, verschieden zu sein; zur weiteren Untersuchung der Base reichte die Menge nicht aus; nur konnte gezeigt werden, dass sie leicht ein Jodmethylat giebt. In den alkoholischen Mutterlaugen von dem beschriebenen Bromhydrat liessen sich noch zwei Basen nachweisen, deren Bromhydrate durch Alkoholäther, oder nach Ueberführung in die Chlorhydrate auch durch fraktionirte Fällung mit Platinchlorid getrennt werden. Das in Alkoholäther lösliche Chlorhydrat hat nach der Analyse des Platinsalzes vermuthlich die Zusammensetzung

$C_7H_9NO \cdot HCl$ und ist ein unmittelbares Spaltungsproduct der Base $C_{15}H_{24}N_2O$; der am schwersten in Alkoholäther lösliche Antheil der Chlorhydrate gab ein Platinsalz, welches einer Base $C_8H_9NO_2$ vermuthlich angehört; diese dürfte als ein weiteres Umsetzungsproduct einer der beiden anderen Basen anzusehen sein.

Foerster.

Ueber einige Verfahren, die Alkaloide aus den Säuren von *Lupinus albus* auszuziehen, von A. Soldaini (*Gazz. chim.* 25, 1, 365—380). Verf. hat nach dem früher (*diese Berichte* 26, Ref. 325) von ihm beschriebenen, jetzt ein wenig abgeänderten Verfahren die Alkaloide aus 100 kg Lupinenmehl dargestellt, indem er dieses vorsichtig mit Kalk mischte, dann mit eben aufkochendem Petroleumäther auszog und aus diesem durch Schütteln mit salzsauer gemachtem Wasser die Alkaloide abschied. Die wässrige Lösung der Chlorhydrate wurde sorgfältig fractionirt krystallisirt; es wurden nur wieder die schon früher (a. a. O.) beschriebenen beiden isomeren Chlorhydrate aufgefunden. Die Reinigung der krystallisirenden Base geschah diesmal durch Krystallisation aus Petroleumäther, in welchem die zerfliessliche Base schwerer löslich ist. Das Baumert'sche Lupinidin konnte nicht aufgefunden werden. Das Kalkverfahren hat sich bisher zur Abscheidung der Lupinenalkaloide am besten bewährt; daneben könnte in Betracht kommen, den wässrigen Auszug des Lupinenmehls mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln oder ihn nach dem Ansäuern mit starker Salzsäure der Dialyse zu unterwerfen. Will man auch das Glucosid der Lupinensamen in den Kreis der Untersuchung ziehen, so würde es sich empfehlen, den wässrigen Auszug des Lupinenmehls mit Bleiessig zu fällen. Bei einem Versuche in kleinerem Maassstabe konnten die gleichen Alkaloide wie früher erhalten werden; in grösserem Umfange liesse sich der Versuch ohne technische Mittel aber kaum durchführen.

Foerster.

Ueber die Quecksilberchinolinverbindungen, von L. Pesci (*Gazz. chim.* 25, 1, 394—406). Wenn man Quecksilbersalze mit überschüssigem Chinolin behandelt, so verbinden sich beide zu Salzen eines Radicals $\begin{matrix} C_9H_7N \\ C_9H_7N \end{matrix} > Hg$. Dieses geht bei doppelten Umsetzungen von einem Salze zu einem anderen über; die zugehörige freie Base $[(C_9H_7N)_2Hg](OH)_2$ ist in fester Form nicht bekannt, da sie sich bei Versuchen, sie aus ihrer wässrigen Lösung abzuscheiden, stets zersetzt. In Lösung entsteht sie durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Chinolin oder durch Umsetzung ihres Chlorids mit Silberoxyd oder am besten durch Umsetzung des Sulfats mit Baryumcarbonat. Die erhaltene Lösung ist gegen Lacmus, nicht aber gegen Phenolphthalein stark alkalisch, sie giebt mit Säuren die Chinolinquecksilbersalze; das Quecksilber der gelösten Base zeigt alle Eigenschaften des Merkurammoniums (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 113).

Das Chlorid, $[(C_9H_7N)_2Hg]Cl_2$, entsteht beim Eingiessen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Quecksilberchlorid in eine solche von 2 Mol. Chinolin und bildet in Wasser unlösliche Rhomboëder; wendet man nur 1 Mol. Chinolin an, so entsteht das Doppelsalz $[(C_9H_7N)_2Hg]Cl_2, HgCl_2$, welches in mikroskopischen Prismen krystallisirt und von v. Hofmann schon vor langer Zeit beschrieben wurde. Das erste Chlorid löst sich reichlich in einer warmen Lösung von Chinolinchlorhydrat; bei deren Erkalten erscheinen trikline Prismen des Salzes $5 [(C_9H_7N)_2Hg]Cl_2, C_9H_7N \cdot HCl$; ein anderes Salz, $3 [(C_9H_7N)_2Hg]Cl_2, C_9H_7N \cdot HCl$, wird beim Neutralisiren der stets etwas freies Chinolin enthaltenden Lösung des Hydroxyds in dünnen Nadeln gewonnen. Das Nitrat, $[(C_9H_7N)_2Hg](NO_3)_2, 2 H_2O$, entsteht aus dem Acetat durch doppelte Umsetzung mit Kaliumnitrat und krystallisirt gut aus siedendem Wasser (Schmp. 183—184°). Das Sulfat, $[(C_9H_7N)_2Hg].SO_4$, wird bei kräftigem Schütteln einer schwefelsauren Quecksilbersulfatlösung mit Chinolin erhalten, es bildet kleine Octaëder, wird durch Wasser zersetzt, lässt sich aber aus einer wässrigen Lösung von Chinolinsulfat schön krystallisirt erhalten; Schmp. 140—142°. Lässt man auf 1 Mol. Quecksilberacetat in lauwärmer wässriger Lösung 2 Mol. Chinolin einwirken, so entsteht unter Temperaturerhöhung das Acetat des Chinolinquecksilberammoniumhydrats und scheidet sich beim Erkalten in durchsichtigen, trimetrischen Krystallen ab, $[(C_9H_7N)_2Hg](C_2H_3O_2)_2, 2 H_2O$. Diese (Schmp. 148°) lösen sich ziemlich leicht in warmem Wasser, werden aber von kochendem Wasser zersetzt, und aus der erhaltenen Lösung scheidet sich ein neues Salz, $[(C_9H_7N)_2Hg](C_2H_3O_2)_2, Hg(C_2H_3O_2)_2$, in seideglänzenden Nadeln ab; Schmp. 154°. Das Oxalat, $[(C_9H_7N)_2Hg]C_2O_4$, wird aus der Lösung des Acetats durch oxalsaures Kali in mikroskopischen Blättchen gefällt, ist ganz unlöslich in Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 177—178°. Foerster.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Oxime der Campherreihe, von A. Angeli und E. Rimini (*Gazz. chim.* 25, 1, 406—410). Das Camphenonoxim $C_{10}H_{15}NO$ (*diese Berichte* 27, Ref. 590 u. 892) lässt sich nicht, entsprechend anderen Oximen, leicht in Camphenon und Hydroxylamin spalten, sondern wird dabei nur langsam in das zugehörige Nitril verwandelt. Auch die Reaction mancher Isonitrosoketone, durch Einwirkung von salpetriger Säure in Diketone überzugehen, theilt das Camphenonoxim nicht. Löst man es in Eisessig und setzt überschüssiges Natriumnitrit hinzu, so erstarrt beim Abkühlen die Masse krystallinisch, und man erhält einen aus Alkohol krystallisirenden Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O_2$, welcher gleich der entsprechenden vom Campher sich ableitenden Verbindung $C_{10}H_{16}N_2O_2$ von den Verff. schon in *diesen Berichten* 28, 1077 be-

geschrieben ist. Während der erstere Körper von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert wird, zersetzt sich der letztere dadurch auch in der Kälte schon unter Abgabe von Stickstoffperoxyd, und es entsteht ein Oel, welches mit Hydroxylamin ein aus Petroleumäther krystallisirendes Oxim vom Schmp. 106° giebt; es ist dem Campheroxim isomer und wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und ein Isomeres des Camphers gespalten, welches ein angenehm riechendes bei $214\text{--}216^{\circ}$ siedendes gelbes Oel ist. Dieses Isomere ist vom Campher wesentlich verschieden; es entfärbt Permanganat sofort und addirt leicht Brom und Bromwasserstoff; vom Dihydrocarvon und Dihydroeucarvon ist es verschieden. Foerster.

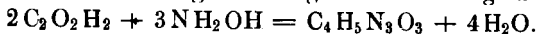
Ueber die Constitution des aus den santonigen Säuren erhaltenen Dimethylnaphtols, von S. Cannizzaro und A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendct.* 1895, I. Sem. 287—290). Das aus den santonigen Säuren erhaltene Dimethylnaphtol wurde folgendermaassen in das zugehörige Dimethylnaphtylamin übergeführt (vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 116). 10 Th. des Naphtols wurden mit 24 Th. entwässerten Natriumacetats, 10 Th. Eisessig und 16 Th. Salmiak 8 Stunden im Rohr auf $250\text{--}280^{\circ}$ erhitzt; das dabei entstehende Dimethylacetnaphtalid krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 220° und wird bei $150\text{--}180^{\circ}$ mit alkoholischem Natron verseift. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Wasser krystallisirt das Dimethylnaphtylamin aus; aus Aether erscheint es in spitzen Prismen vom Schmp. 74° , unter 745 mm Barometerstand siedet es bei 333° unzersetzt; Chlorhydrat und Sulfat sind in Wasser schwer, das Chloroplatinat ist in Alkohol etwas leichter löslich. Mittels der Diazoverbindungen kann das Amin leicht wieder in das ursprüngliche Naphtol zurückverwandelt werden. Wird das Amin mit Permanganat oxydirt, so giebt es ebenso wie Dimethylnaphtol (bei welchem freilich der Vorgang weniger glatt verläuft) Phtalsäure und Oxalsäure. Daneben entsteht im ersteren Falle in gewisser Menge die in Wasser unlösliche Azoverbindung $C_{12}H_{11}N$: $NC_{12}H_{11}$, welche aus Aether in orangerothern, unzersetzt flüchtigen Nadeln vom Schmp. 253° krystallisirt. Die Entstehung der Phtalsäure aus dem Dimethylnaphtylamin zeigt, dass in ihm die NH_2 -Gruppe mit den beiden CH_3 -Gruppen im gleichen Kern sitzt. Da die letzteren (vergl. *diese Berichte* 24, Ref. 909) zu einander in *p*-Stellung stehen, so nimmt die NH_2 - bzw. OH -Gruppe der in Rede stehenden Körper die β -Stellung zu einer der Methylgruppen ein. Wird das Diazochlorid des Dimethylnaphtylamins mit Zinnchlorür behandelt, so kann man aus dem Reactionsproduct reichliche Mengen des schon vor längerer Zeit von Cannizzaro und Carnelutti aus Santonin erhaltenen Dimethylnaphtalins (Sdp. $262\text{--}264^{\circ}$) mit Dampf abblasen.

Foerster.

Ueber das Hypnoacetin, von G. Vignolo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1895, I. Sem., 358—361). Verf. hat nach einem demnächst bekannt zu gebenden Verfahren Acetophenonacetylparamidophenoläther, $\text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_2\text{CO.C}_6\text{H}_5$, dargestellt; er ist am besten in Alkohol und in Essigäther löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 160° unter Zersetzung schmelzen. Dem Körper wurde der Name Hypnoacetin gegeben, da er, in Gaben von 0.20 bis 0.25 g verabreicht, hypnotische und antithermische Wirkungen herbeiführt, also die Eigenschaften des Acetophenons (Hypnons) mit denen des Amidophenols verbindet.

Foerster.

Ueber die Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrats auf Glyoxal, von A. Miolati (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1895, I. Sem. 387—390). Lässt man Hydroxylamin auf Glyoxal in saurer Lösung wirken, so entstehen je nach der Concentration der Lösung und der Dauer des Erwärms neben Glyoxim mehr oder weniger erhebliche Mengen eines explosiven Körpers. Fast rein bildet sich dieser, wenn man 2 Mol. Glyoxal und 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig warmem Wasser löst und diese Lösung bis zu beginnender Krystallisation eindampft. Man lässt abkühlen, neutralisirt mit starker Sodalösung und krystallisirt die sich ausscheidende Substanz, nachdem man sie mit Aether häufig durchgeschüttelt hat, aus heissem Wasser um. Man erhält weisse Nadelchen von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$, welche langsam erhitzt bei 176° unter Zersetzung schmelzen, bei schnellem Erwärmen aber wie Schiessbaumwolle verpuffen. In Alkohol ist der Körper kaum löslich; schwimmt man ihn darin auf und leitet Salzsäuregas ein, so erhält man nach dem Eindunsten der Lösung in der Luftleere dünne, in Wasser sehr lösliche Nadeln des Chlorhydrats, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3, \text{HCl}$. Auch das Platinsalz ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Prismen. In seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten stellt sich der neue Körper neben die von R. Scholl (*diese Berichte* 23, 3578) aus salzsaurem Hydroxylamin und Isonitrosoacetone bzw. Isonitrosoacetophenon dargestellten Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$, von denen letztere auch aus Phenylglyoxal und Hydroxylamin sich bildet (*diese Berichte* 22, 2560). Diese Körper sind die dimethylirten bzw. diphenylirten Abkömmlinge der Verbindung $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$, deren Entstehung nach folgender Gleichung zu denken ist:



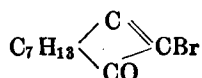
Ueber ihre Constitution sind bisher nur Vermuthungen möglich. Bemerkenswerth ist, dass der Körper nicht entsteht, wenn man eine neutrale oder alkalische Lösung von Hydroxylamin auf Glyoxal wirken lässt; in dieser Weise ist also bei der Darstellung des Glyoxims zu verfahren, um die Entstehung des explosiven Körpers zu vermeiden. Foerster.

Ueber einige Bromabkömmlinge der Campherreihe, von A. Angeli und E. Rimini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1895, I. Sem., 390—391). Camphenon (*diese Berichte* 27, Ref. 590) ist eine ungesättigte Verbindung; es entfärbt leicht Permanganat, geht durch nascirenden Wasserstoff in Campher über und addirt Bromwasserstoff und Brom. Durch Anlagerung von 1 Mol. HBr an das Camphenon entsteht eine mit Bromcampher isomere Verbindung vom Schmp. 113°, welche durch alkoholisches Kali leicht wieder in Camphenon übergeht. Die Isomerie beider Körper stellen Verff. durch folgende Formeln dar:



gewöhnlicher Bromcampher (Schmp. 76°). neuer Bromcampher.

Bei der Addition von 1 Mol. Brom zu Camphenon entsteht eine flüssige Verbindung; alkoholisches Kali spaltet daraus leicht Bromwasserstoff ab, und es entsteht eine sehr schön krystallisirte Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ (Schmp. 70°), ein Monobromcamphenon, welchem die Formel



ertheilt wird. Diese Vorgänge zeigen, dass im Campher bezw. im Camphenon die Atomketten $-\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{}$ bezw. $-\text{CO}.\text{CH}:\text{C}=\text{}$ vorhanden sind, welche auch in den neuesten Campherformeln (vergl. *diese Berichte* 28, 1087) angenommen sind.

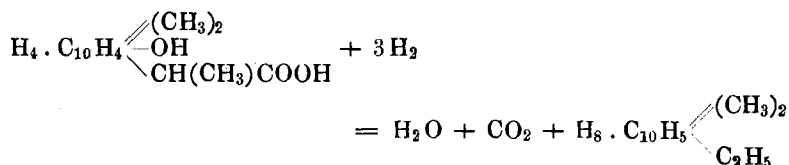
Foerster.

Ueber das Phenolnaphtaleïn, von G. Jaubert (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rndct.* 1895, I. Sem., 392—395.) Die bisherigen Versuche, das Phenolnaphtaleïn zu erhalten, schlugen fehl, weil die dabei angewandten Condensationsmittel, Schwefelsäure, Zinnchlorid, Zinkchlorid, in diesem Falle wirkungslos sind. Man erreicht das Ziel jedoch, wenn man die Condensation mit Aluminiumchlorid zu bewirken versucht. Werden 50 g desselben mit 20 g Naphtalsäureanhydrid und 80 g Phenol im Oelbade 7 Stunden auf 160° erhitzt und dann die noch warme, geschmolzene Masse in Wasser gegossen und mit diesem in der Hitze das unveränderte Phenol ausgezogen, so bleiben reichliche Mengen von Phenolnaphtaleïn, etwa 25 g, im Rückstande. Es wird von Alkalien mit tiefrother Farbe gelöst, dann mit Salzsäure gefällt, mit Aether aufgenommen, der nach Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle einige Stunden gekocht und nach dem Concentriren in viel Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich das Phenolnaphtaleïn als mikrokrySTALLINES Pulver aus, welches oberhalb 200° verkohlt. Mit Phosphorpentachlorid 5 Stunden auf 150° erhitzt, geht es in sein aus

Alkohol oder Aether in Nadelchen krystallisirendes Chlorid vom Schmp. 180° über. In der gleichen Weise wie von Friedländer (*diese Berichte* 26, 172, 2258) Phenolphthaleinoxim erhalten wurde, kann man auch Phenolphthalein in Phenolnaphtaleinoxim überführen; es bildet ein mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 220°, welches in Wasser gar nicht, in Eisessig und Alkohol sehr wenig löslich ist.

Foerster.

Ueber das Octohydroparadimethyläthylnaphtalin, von A. Andreocci (*Atti d. R. Acc. d. Lincei. Rendt.* 1895, I. Sem., 431—435). Wenn man Santonin mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht ausser der α -santonigen Säure unter Entwicklung von Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff. Zu seiner Gewinnung verfährt man so, dass man 250 g Santonin in 2.5 L rauchender Salzsäure löst, 400 g Zinn und 2.5 g Kupferchlorid hinzufügt und 10 Stunden am Rückflusskühler kocht. Man destillirt dann einen Theil der Flüssigkeit ab und treibt dadurch den öligen Kohlenwasserstoff über, von welchem aus 1 kg Santonin etwa 20 g erhalten werden. Man reinigt ihn durch Dampfdestillation, wäscht ihn und trocknet ihn; das so gewonnene Oel enthält nicht unerhebliche Mengen von Chlor, welche man am besten durch mindestens 4-stündiges Kochen über Natrium entfernt. Hierbei verschwinden auch kleine Mengen einer pfefferminzartig riechenden sauerstoffhaltigen Verunreinigung. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff siedet bei 247—248° und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}$; seiner Bildung nach ist er als *p*-Dimethyläthyl octo hydro naphthalin aufzufassen, und seine Entstehung nach folgender Gleichung zu denken:



Als Zwischenproduct tritt dabei der erwähnte, das erste Reactionsproduct verunreinigende chlorhaltige Körper vielleicht auf; er zersetzt sich beim Sieden schon zum grossen Theil freiwillig unter Salzsäureabspaltung, und es liegt möglicherweise in ihm ein chlorirter, vollkommen hydrirter Naphtalinring vor mit den aus den Seitenketten des Santonins stammenden Alkylgruppen, $H_9 \cdot Cl \cdot C_{10}H_5 \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{array}$; dann wäre unter den aus dem Santonin dargestellten Körpern die ganze Reihe von Verbindungstypen von den einfachen Naphtalinkohlenwasserstoffen selbst bis zu den vollkommen hydrirten vollständig vertreten.

Foerster.