

weise mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Eine Lösung von Diammoniumtrisulfid bildet sich anscheinend, wenn das Pentasulfid mit Wasser behandelt wird. Aus der Mutterlauge des oben erwähnten Tetraammoniumenneasulfids wurden wasserhaltige Krystalle von Diammoniumenneasulfid gewonnen, während sich Diammoniumheptasulfid bei gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefel auf Ammoniaklösung bildet. — Die Sulfide des Ammoniums sind sämmtlich giftig und anscheinend giftiger, als der Schwefelwasserstoff; das gefährlichste ist wegen seiner Flüchtigkeit das ölige Sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{NH}_3$.

Schotten.

Notiz über die Bildung von Platinpyrophosphat, von R. Barnett (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 513—514. Wird Platinschwamm im Sauerstoffstrom mit Phosphorpentoxyd erhitzt und das Product mit Königswasser extrahirt, so bleibt Platinpyrophosphat, PtP_2O_7 , als ein grünlich-gelbes, allem Anschein nach amorphes Pulver zurück vom spec. Gew. 4.856. Es ist bei Rothgluth beständig, wird aber in Berührung mit der Flamme reducirt. Beständig gegen Wasser, wässrige Säuren und Alkalien, wird es von schmelzendem Alkali zersetzt. Gegen Chlor und Brom ist es beständig, wird aber von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien allmählich angegriffen.

Schotten.

Organische Chemie.

$\beta\beta$ -Methyläthylpropionsäure, von W. H. Bentley (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 264—268). Methyläthylketon (*Lieb. Ann.* 204, 17) wurde in das Carbinol und dieses in das Jodid übergeführt. Aus diesem secundären Butyljodid wurde durch Behandlung mit Natriummalonsäureester Natrium und Alkohol, Hydrolyse und darauf folgende Destillation die $\beta\beta$ -Methyläthylpropionsäure hergestellt. Sie ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, Sdp. 196° unter 764 mm Druck. Von Derivaten werden die folgenden beschrieben: der Aethyl-ester, Sdp. 157 — 158° ; das Amid, Schmp. 125° ; das Anilid, Schmp. 88° ; das *p*-Toluidid, Schmp. 75° .

Schotten.

Notiz über die Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister in der Kälte, von H. Brown und H. Morris (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 309—313.) Der Umstand, dass das Verhältniss des Drehungsvermögens zu der Reductionsfähigkeit zuweilen als von der Regel abweichend gefunden wird, erklärt sich daraus, dass bei der

Umsetzung in der Kälte die Maltose im Zustand der Halbrotonation (vgl. *diese Berichte* 13, 1915 u. 2130) in Freiheit gesetzt wird.

Schotten.

Ueber Sulfoderivate des Camphers II, von St. Kipping und W. J. Pope (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 354—370.) Für die Herstellung der Sulfochloride und -bromide haben sich als Ausgangsmaterial die Ammoniumsalze der Sulfosäuren zweckmässiger erwiesen, als die Natriumsalze, weil sie leichter und wasserfrei krystallisieren. Nach diesem Verfahren sind jetzt die schon früher (*diese Berichte* 26, Ref. 541) beschriebenen Sulfochloride von Neuem dargestellt worden und ferner die folgenden. Aus Ammoniumcamphersulfonat und Phosphorpentabromid entsteht ein Gemisch von rechts- und linksdrehendem Camphersulfobromid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Br$; es ist aber nicht festgestellt, ob daneben auch die racemische Verbindung entsteht. Das rechtsdrehende Camphersulfobromid, Schmp. 144—145°, $(\alpha)_D = +145^\circ$, bildet sich leicht aus Phosphorbromid und dem Ammoniumsalz der rechtsdrehenden Camphersulfosäure, das seinerseits durch Reduction des Ammoniumsalzes der Bromcamphersulfosäure mit Zink hergestellt wird. Die Krystalle gleichen durchaus denen des rechtsdrehenden Camphersulfochlorids, mit welchen sie isomorph sind. Das Bromcamphersulfobromid, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Br$, $(\alpha)_D = +143^\circ$, schmilzt zwischen 137 und 147°; das Chlorcamphersulfobromid, $(\alpha)_D = +129.8^\circ$, schmilzt zwischen 134 und 145°, bei schnellem Erhitzen aber bei 145—147°.

Schotten.

π -Halogenderivate des Camphers, von St. Kipping und W. J. Pope (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 371—398.) Wie schon (*diese Berichte* 27, Ref. 596) mitgeteilt worden ist, zersetzen sich die Camphersulfohalogene, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, im Sinne der Gleichung $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl = C_{10}H_{15}ClO + SO_2$ und die dabei entstehenden Halogenderivate sind von den bisher bekannten verschieden. Im Folgenden bezeichnet der Buchstabe π , der an die pyrogene Bildung erinnern soll, dasjenige Halogen, welches vorher in der Sulfogruppe war, während die Stellung des anderen Halogens, wie gewöhnlich, mit α bezeichnet ist. Der durch Erhitzen des bei 137.5° schmelzenden rechts-Camphersulfochlorids gewonnene dextro- π -Monochlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$, $(\alpha)_D = +99.87^\circ$, schmilzt bei 129—139.3° und sublimiert schon unterhalb dieser Temperatur. Der inactive π -Chlorcampher tritt in zwei Modificationen auf, Schmp. 128° und 25—28°. δ - π -Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$, $(\alpha)_D = +116^\circ$, tritt in einer bei 60° und einer beständigeren bei 93.4° schmelzenden Modification auf. Auch der racemische π -Bromcampher, Schmp. 92.7°, ist dimorph. Das Chlorcamphersulfochlorid geht beim Erhitzen im Gegensatz zu allen anderen hier untersuchten Chloriden ganz glatt in $\alpha\pi$ -Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$

[47*]

über; $(\alpha)_D = + 86.74^{\circ}$, Schmp. $118-118.5^{\circ}$. Von Natriumamalgam wird er in alkoholischer Lösung zu dem bei 139° schmelzenden π -Monochlorcampher reducirt; das später eingetretene Chloratom erweist sich also als das fester sitzende. α - π -Dibromcampher $(\alpha)_D = + 98.85^{\circ}$, schmilzt bei $152-153^{\circ}$. Während der α -Chlor- π -Bromcampher, $(\alpha)_D = + 85.24^{\circ}$, Schmp. $138-138.5^{\circ}$, ganz glatt gebildet wird, entsteht der α -Brom- π -Chlorcampher, $(\alpha)_D = + 107^{\circ}$ Schmp. $132-133^{\circ}$, nur in einer complexen Reaction zusammen mit vielen Nebenproducten.

Schotten.

Ueber einige Oxypyridinderivate, von Miss A. P. Sedgwick und N. Collie (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 399—413). Wird das aus Dehydracetsäure und Ammoniak dargestellte Lutidon mit Phosphorpentachlorid und -oxychlorid erhitzt, so entsteht das γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin, Sdp. 178° . Dieses liefert bei der Oxydation die in Wasser fast unlösliche γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure, die bei etwa 220° verkohlt und von schmelzendem Kali in die γ -Hydroxypyridindicarbonsäure oder Chelidaminsäure übergeführt wird, und die in Wasser ziemlich leicht lösliche γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure, Schmp. $93-94^{\circ}$. Die letztere zerfällt beim Schmelzen in Kohlensäure und γ -Chlor- α -Methylpyridin, Sdp. 163° , anscheinend identisch mit dem bereits beschriebenen Chlorpicolin (*diese Berichte* 16, 1374). Die aus Dehydracetsäure und Ammoniak neben dem Lutidon entstehende Lutidonicarbonsäure (*diese Berichte* 18, 452) wird von Chlorphosphor in die nicht näher untersuchte Säure $C_8NH_8O_2Cl \cdot 2H_2O$, Schmp. 183° übergeführt. Ein aus dem Dioxypicolin (*diese Berichte* 25, Ref. 793) dargestelltes, bei 205° bis 206° siedendes Dichlorpicolin wird von Permanganat zu $\alpha\gamma$ -Dichlorpicolinsäure, Schmp. $101-103^{\circ}$ oxydirt. Diese wird von Natriumäthylat und Alkohol in Diäthoxypicolinsäure, Schmp. $92-95^{\circ}$ umgewandelt, aus welcher sich mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure im Rohr $\alpha\gamma$ -Dioxypicolinsäure, Schmp. $260-263^{\circ}$, eine Isomere der Comenaminsäure, herstellen lässt. Das Dichlorpicolin wird von Natriumäthylat und Alkohol in $\alpha\gamma$ -Diäthoxypicolin, Sdp. $230-235^{\circ}$, umgewandelt, aus welchem Jodwasserstoffsäure das Dioxypicolin regenerirt. In diesem Dioxypicolin scheint Phenylhydrazin bei der Umwandlung in das Hydrazid die in α -Stellung stehende Carbonylgruppe anzugreifen. Aus dem Dichlorpicolin hat sich ein Trichlorpicolin nicht darstellen lassen; auch hat sich nicht sicherstellen lassen, ob Dioxypicolin von kalter Permanganatlösung zu Trioxypicolin oxydirt wird.

Schotten.

Der färbende Bestandtheil von *Toddalia aculeata* und *Evodia meliaefolia*, von A. G. Perkin und J. J. Hummel (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 412—416.) Die in Indien als gelber Farbstoff verwendete Wurzelrinde der Rutacee *Toddalia* enthält Berberin, eben-

so auch die in China und Japan als Farbstoff und als Heilmittel verwendete Wurzelrinde der Rutacee Evodia. Beide Drogen enthalten auch ein in Aether lösliches Harz.

Schotten.

Trimethylbernsteinsäure und zwei $\alpha\alpha_1$ -Dimethylglutarsäuren, von W. A. Bone und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 416—433.) Verff. haben die genannten Säuren nach der Methode von Zelinsky und derjenigen von Bischoff dargestellt und finden in Uebereinstimmung mit Auwers (*diese Berichte* 28, 263), dass die Trimethylbernsteinsäure nur in einer Form existirt. Als Schmelzpunkt der Säure haben sie 152° , als Schmelzpunkt des Anhydrids 38.5° gefunden. $\alpha\alpha_1$ -Dimethylglutarsäuren sind zwei isolirt worden, die bei 128° schmelzende Cis-säure und eine bei 105 — 107° schmelzende. Beide Säuren liefern dasselbe Anhydrid, Schmp. 93 — 94° , welches hydratisirt in die Cis-säure übergeht. Im Verlauf der Untersuchung sind ferner dargestellt worden: aus Cyankalium und α -Brompropionsäure als Nebenproduct bei dem Zelinsky'schen Verfahren $\alpha\beta$ -Dicyanpropionsäureester, $\text{CH}_2(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{COO C}_2\text{H}_5$, Schmp. 118° ; durch Hydrolyse des Trimethylcyanbernsteinsäureesters Trimethylcyanpropionsäure, $\text{CN} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, Schmp. 126° ; aus der letzteren mit Hilfe von Essigsäureanhydrid die Acetyltrimethylcyanpropionsäure, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{COCH}_3)\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, Schmp. 67° .

Schotten.

Beiträge zur Chemie der Cellulose, von C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 433—451). Die Abhandlung ist ein Résumé der von den Verff. in den letzten fünfzehn Jahren ausgeführten, im Wesentlichen in *diesen Berichten* mitgetheilten und letzthin in einer Monographie (Cellulose, an outline etc., London 1895) zusammengefassten Untersuchungen.

Schotten.

Beiträge zur Kenntniss der Aconitinalkaloide. XI. Die Constitution des Aconitins. Acetylderivate des Benzaconins und des Aconitins, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 459—467). Verff. haben vergeblich versucht, das Aconitin, welches sie als Monoacetylbenzoylaconin auffassen, durch Acetyliren von Benzaconin synthetisch herzustellen. Beim Acetyliren des Benzaconins entstehen immer Polyacetylderivate, die nicht giftig sind. Diacetylbenzaconin, $\text{C}_{31}\text{H}_{41}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NO}_{11}$, wird mit Hilfe von Acetanhydrid in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Es ist eine amorphe Base, deren Hydrobromid, aus alkoholischer Lösung durch viel Aether gefällt und rasch krystallisirt, bei 214° , langsam krystallisirt, bei 265° schmilzt. Das durch Acetyliren bei 100° hergestellte Triacetylbenzaconin, Schmp. 255° , dürfte mit dem von Freund und Beck (*diese Berichte* 27, 732) als ein Monoacetylderivat angesprochenen Product identisch sein. Das Hydro-

chlorid schmilzt bei 162° , das Hydrobromid bei 231° . Tetracetylbenzaconin, $C_{31}H_{39}(CH_3CO)_4NO_{11}$, Schmp. 211° , bildet sich beim Acetyliren im geschlossenen Rohr. Isomer mit diesem Tetracetylbenzaconin ist das aus Aconitin und einem grossen Ueberschuss von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellte Triacetylaconitin, $C_{33}H_{42}(CH_3CO)_3NO_{12}$, Schmp. 207° . Bei weniger lang andauernder Einwirkung entsteht Diacetylaconitin, Schmp. 158° . Aus Pyraconitinhydrochlorid und Acetylchlorid wird in Chloroformlösung in der Kälte Triacetylpyraconitin, $C_{31}H_{40}(CH_3CO)_3NO_{10}$, Schmp. 204° , gebildet. — Der auf die Constitution des Aconitins bezügliche Theil der Abhandlung ist bereits *diese Berichte* 28, 1379 mitgetheilt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Amide, von W. Tilden und M. Forster (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 489—493). Wird Nitrosylchlorid, $NOCl$, in eine kalte Lösung von Acetamid in Chloroform geleitet, so scheidet sich alsbald Acetamidchlorhydrat ab. Lässt man Acetamid, in flüssigem Nitrosylchlorid gelöst, im geschlossenen Gefäss stehen, so bildet sich Stickstoff, Chlorwasserstoff und Essigsäure. In derselben Weise wirkt Nitrosylchlorid auf Benzamid, während es auf Oxamid und Oxanilid auch bei erhöhter Temperatur nicht einwirkt. Oxaminsäure wird erst bei 100° in Oxalsäure übergeführt. Aus Malonamid scheint bei niedriger Temperatur Nitrosomalonsäure zu entstehen; bei 100° entsteht Malonsäure und Malonchlorid. Auf Carbamid wirkt Nitrosylchlorid heftig ein unter Bildung von Carbonylchlorid, Stickstoff und Wasser. Aus Urethan entsteht u. a. Kohlensäure und Aethylchlorocarbonat; aus Glycocoll Chloressigsäure. Hippursäure, Succinimid und Phtalimid bleiben unverändert. Asparagin wird in Chlorbernsteinsäure übergeführt. Da nach diesen Erfahrungen die Einwirkung des Nitrosylchlorids auf Amide in erster Linie in dem Ersatz von Amid durch Chlor besteht, so erscheint die Auffassung falsch, welche für Glycocoll und Asparagin eine ringförmige Structur annimmt; dagegen könnten im Oxamid die Stickstoffatome der Amidgruppen unter sich doppelt verbunden sein. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Asparagin und Asparaginsäure. Bildung von *laevo*-Chlorbernsteinsäure, von W. Tilden und B. M. C. Marshall (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 494—496). Nitrosylchlorid wirkt auf in concentrirter Salzsäure gelöstes Asparagin, $(\alpha)_D = -4.8^{\circ}$, in der Kälte vorzugsweise unter Bildung von Chlorammonium und Fumarsäure. Mit steigender Temperatur bildet sich auf Kosten der Fumarsäure daneben erheblich mehr linksdrehende Chlorbernsteinsäure. Die *l*-Chlorbernsteinsäure krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sich leicht löst, in harten und glänzenden kurzen Prismen, Schmp. 174° ; $(\alpha)_D = -19.67^{\circ}$ in

etwa zehnpromcentiger Lösung, während für die rechtsdrehende Säure + 20.7° angegeben wird.

Schotten.

Ueber einen Bestandtheil der Gelbbeeren, von A. G. Perkin und J. Geldard (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 496—502). Die Gelb- oder Perserbeeren, die Früchte verschiedener Rhamnusarten, enthalten bekanntlich Rhamnetin oder Quercetinmonomethyläther und Quercetin. Aus einem Rhamnetin des Handels haben Verff. nun mit Essigsäure und noch besser mit der zehnfachen Menge siedenden Toluols einen dritten Körper extrahirt, den sie Rhamnazin nennen. Rhamnazin ist Quercetindimethyläther, $C_{17}H_{14}O_7$, krystallisirt in gelben Nadeln, Schmp. 214—215°. Acetylramnazin, u. zw. anscheinend Triacetylramnazin, bildet farblose Nadeln, Schmp. 154 bis 155°; das mit Benzoylchlorid und Natronlauge hergestellte Tribenzoylramnazin farblose Nadeln, Schmp. 204—205°. Gelbe Nadeln bildet das in Gegenwart von Eisessig hergestellte Dibromramnazin, $C_{17}H_{12}Br_2O_7$, welches sich bei etwa 250° zersetzt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff spaltet das Rhamnazin zwei Methylgruppen ab und geht dabei in Quercetin über. Das Rhamnazin zeigt im Gegensatz zu dem Rhamnetin und Quercetin nur geringe Färbefähigkeit. — Mit den Gelbbeeren ausgeführte Versuche zeigen, dass Xanthorhamnin und das unbekannte Glycosid des Rhamnazins bei 40° von dem in den Beeren vorhandenen Ferment leicht gespalten werden, während das Ferment auf das Glycosid des Quercetins, das Quercitrin, fast nicht einwirkt.

Schotten.

Ueber Dimethylketoexamethylen, von St. Kipping (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 349—354). Beim Erhitzen der α' -Dimethylpimelinsäure mit Phosphorsäureanhydrid, reichlicher aber bei der trocknen Destillation des dimethylpimelinsäuren Calciums entsteht das Dimethylketoexamethylen, $CH_2[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2CO$. Durch Ueberführung in das Oxim, Schmp. 114—115°, Zersetzung des Oxims mit warmer verdünnter Salzsäure, Destilliren mit Wasserdampf, Extrahiren des Destillats mit Aether und Absieden des Aetherrückstandes wird das Keton als ein farbloses, pfefferminzähnlich riechendes Oel gewonnen, Sdp. 174—176°, leichter als Wasser und darin fast unlöslich. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es neben zwei nicht näher untersuchten krystallisirten Säuren $\alpha\alpha$ -Hydroxymethylglutarsäure.

Schotten.

Paraheptotoluol und seine Derivate, von St. Kipping und O. F. Russell (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 502—508). Als Verff. in der Absicht, ein Ketohexa- oder pentamethylen herzustellen (vergl. diese Berichte 27, Ref. 513) Heptylsäurechlorid mit Aluminiumchlorid und bei 100—110° siedendem Petroleumäther erhitzten, erhielten sie, da der Petroleumäther Toluol enthielt, Paraheptotoluol, oder

Hexyl-*p*-tolylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3$. Es bildet wachsähnliche Blättchen, Schmp. 42—43°, leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Terephtalsäure und *p*-Toluylsäure oxydirt. Das ölige Oxim wird von concentrirter Schwefelsäure leicht in das isomere bei 78—79° schmelzende Paraheptotoluidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} (\text{CH}_2)_5 \text{CH}_3$, übergeführt. Phosphorsäureanhydrid verwandelt das Paraheptotoluol in den bei 260—262° siedenden Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. — In analoger Weise, wie das *p*-Heptotoluol, wird aus Laurinsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid das Laurobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 47° hergestellt.

Schotten.

Methylisobutylelessigsäure, von M. W. Burrows und W. H. Bentley (*Journ. chem. Soc.* 1895, 1, 509—513). Der bei 230—235° siedende Methylisobutylmalonsäureester wurde hergestellt, indem Natriummalonsäureester mit Isobutylbromid und die Natriumverbindung des resultirenden Products mit Methyljodid behandelt wurde, und ferner, indem Natriummethylmalonsäureester mit Isobutylbromid behandelt wurde. Die durch Verseifung des Esters hergestellte Methylisobutylmalonsäure, Schmp. 122°, zerfällt bei etwa 200° in Kohlensäure und Methylisobutylelessigsäure, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, Sdp. 204—205° unter 755 mm Druck. Der Aethyl-ester siedet bei 165°, das Chlorid bei 153°, das Amid schmilzt bei 90°, das Anilid bei 110°, das *p*-Toluidid bei 86°.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten, von E. Schulze und S. Frankfurt (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 20, 511—555). Der Rohrzucker wurde in Substanz dargestellt nach einem bereits früher von E. Schulze angegebenen Verfahren, das im Wesentlichen besteht in der Extraction des Rohrzuckers durch 90 resp. 95 procentigen Alkohol, Fällung durch Strontianhydrat und Ausfällen des Strontiums durch Einleiten von Kohlensäure. Der Rohrzucker wurde identificirt durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung vor und nach dem Erwärmen mit verd. HCl, durch die Rothfärbung beim Erhitzen mit Resorcin und Salzsäure, durch die specifische Drehung der erhaltenen Krystalle und ihr Verhalten gegen Invertin. Zur Untersuchung kamen eine