

der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  entsprechend zusammengesetzt, besitzen ungefähr die Härte 6 und das spec. Gewicht 4.8 bei  $18^\circ$ . Wässrige Salzsäure und Flusssäure, conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure wirken nicht auf die Verbindung ein; trockner Chlorwasserstoff, ebenso Fluorwasserstoff zersetzen sie unter Feuererscheinung bei Rothgluth, wobei krystallisirtes Chromoxyd gebildet wird. Im Sauerstoffstrom erhitzt, bildet die Verbindung unter Feuererscheinung Calciumchromat und Chromoxyd. Fluor wirkt bei mässiger Hitze, Chlor erst bei Rothgluth ein. Schmelzende Alkalien, Alkalicarbonate, Chlorate und Nitrate zersetzen das Chromit mit Leichtigkeit.

Täuber.

Ueber die directe Fixirung gewisser Metalloxyde durch die vegetabilische Faser, von A. Bonnet (*Compt. rend.* 121, 700—701.) Die Oxydhydrate des Kupfers, Zinks, Cobalts und Eisens lassen sich unter gewissen Bedingungen, namentlich bei Gegenwart ätzender Alkalien, direct auf der vegetabilischen Faser fixiren, ähnlich wie dies früher (diese Berichte 26, Ref. 865) für das Bleihydroxyd gezeigt worden ist. Taucht man z. B. Baumwolle in ammoniakalische Kupferlösung und wäscht dann mit Wasser, so bleiben nur Spuren des Oxyds in der Faser zurück, fügt man aber zu der Lösung kleine Mengen Aetzkali oder Aetznatron, so wird das Metalloxyd von der Faser fixirt. Ammoniakalische Zinklösung giebt das Oxyd direct, auch ohne Zusatz von Alkali, an die Pflanzenfaser ab, ebenso verhält sich ammoniakalische Cobaltoxydlösung.

Täuber.

---

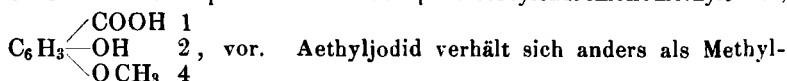
## Organische Chemie.

Ueber Saccharin, von W. J. Pope (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 985—990). Das Handelssaccharin, welches bekanntlich beträchtliche Mengen der *p*-Sulfamidobenzoësäure enthält, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Aceton leicht von dieser Beimengung befreien und wird dabei in farblosen, monosymmetrischen Krystallen erhalten, die mehr als 2 cm Länge erreichen können. Dieselben sind krystallographisch untersucht worden. Das Resultat dieser Untersuchung wird ausführlich mitgetheilt.

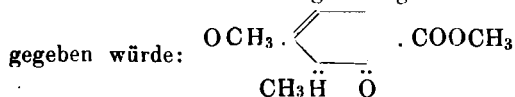
Täuber.

Derivate der  $\beta$ -Resorcyssäure, von A. G. Perkin (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 990—999). Bei der Einwirkung von Methyljodid auf das basische Natriumsalz der  $\beta$ -Resorcyssäure entsteht als Hauptproduct eine Substanz, welche zwar die procentische Zusammensetzung

des erwarteten Trimethyläthers besitzt und in Alkalien unlöslich ist, die aber nur zwei Methoxygruppen enthält und der die Constitution  $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)COOCH_3$  zukommt. Sie schmilzt bei  $76-77^{\circ}$  und geht durch Verseifung in die bei  $210^{\circ}$  schmelzende Säure über. Unter den alkalilöslichen Methylierungsproducten findet sich dieselbe Säure vom Schmp.  $210^{\circ}$  und der  $\beta$ -Resorcylsäuremonomethyläther,



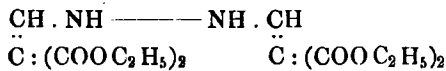
jodid, indem keine Kernäthylirung stattfindet. Es bildet sich der alkalionlösliche Diäthyläther,  $C_6H_3(OC_2H_5)(OH).COOC_2H_5$ , der durch Verseifung in die bei  $153-154^{\circ}$  schmelzende Säure übergeht. Dieselbe Säure findet sich auch unter den alkalilöslichen Äthylirungsproducten als Hauptproduct vor. Dass in dieser Säure die Hydroxylgruppe Orthostellung zur Carboxylgruppe einnimmt, wurde durch den Uebergang in Isoeuxanthondiäthyläther bei der Destillation der Säure mit Essigsäureanhydrid bewiesen. Das indifferente Verhalten der einen Hydroxylgruppe wird durch die Carboxylgruppe veranlasst, denn Resorcylaldehyd lässt sich in normaler Weise methylieren; der dabei gebildete Dimethyläther giebt bei der Oxydation Dimethylresorcylsäure. Resacetophenon verhält sich dem Methyljodid gegenüber wie  $\beta$ -Resorcylsäure, wie schon von Gregor (*diese Berichte* 27, Ref. 748) und von Wechsler (*ebenda* 27, Ref. 627) gezeigt worden ist; Aethyljodid dagegen giebt in normaler Weise den Diäthyläther. Die Alkaliunlöslichkeit der scheinbar eine freie Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen wird durch die Annahme erklärt, dass der Sauerstoff der Hydroxylgruppe in die Ketonform übergegangen ist, dass also z. B. die Constitution der aus  $\beta$ -Resorcylsäure erhaltenen alkalionlöslichen Verbindung richtiger durch folgende Formel wieder-



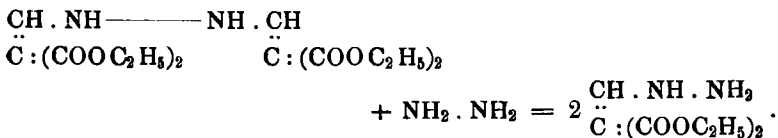
Täuber.

**Studien in der Malonsäurereihe**, von S. Ruhemann und K. J. P. Orton (*Journ. Chem. Soc.* 1895, 1, 1002—1013). Lässt man wässriges Ammoniak mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf Dibrommalonsäureamid einwirken, so wird dieses vollkommen in Diamidomalonamid umgewandelt. Hydrazinhydrat bildet mit Dibrommalonamid das Hydrazon des Mesoxalsäureamids,  $(CONH_2)_2:C:N.NH_2$ . Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $175^{\circ}$ . Ersetzt man Hydrazin durch Phenylhydrazin, so entsteht das Phenylhydrazon, das gelbe Nadeln vom Schmp.  $232-233^{\circ}$  bildet. Durch überschüssiges Brom wird das Phenylhydrazon in Eisessiglösung in ein Monobromsubstitutionsproduct, durch rauchende

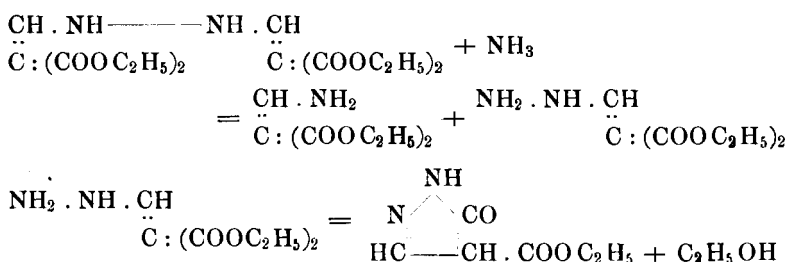
Salpetersäure in ein Nitroproduct umgewandelt, Schmp. des ersteren 240°, des letzteren 235°. Das Malonsäureamid lässt sich durch Eintragen in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure nitriren. Das Nitroproduct krystallisirt in gelben Prismen, die bei 172° Zersetzung erleiden. Es besitzt saure Eigenschaften und bildet mit Basen krystallisirte Salze. Durch Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge oder Barytlösung tritt Zersetzung ein, durch Kochen mit Anilin wird Diphenylcarbamid gebildet. In Wasser suspendirt wird das Nitromalonsäureamid durch Natriumamalgam in die von Baeyer entdeckte Amidomalonsäure umgewandelt. Die Reduction wird in der Kälte ausgeführt, wobei bereits theilweise Verseifung eintritt; letztere wird durch Erwärmen der Reductionsmasse zu Ende geführt. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxylglutaconsäureäther hat Ruhemann früher eine Verbindung erhalten, die er als Pyrazoloncarbonsäureäthylester auffasste, eine Anschauung, welche von v. Rothenburg bekämpft wurde. v. Rothenburg ertheilte der Verbindung das doppelte Molekulargewicht. Diese Auffassung wurde bereits von Ruhemann und Morell durch die Molekulargewichtsbestimmung widerlegt. Eine erneute Prüfung dieser Frage ist nun durch das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aethoxymethylenmalonsäureäthylester geschehen. Hierbei entsteht zunächst in der Kälte eine Verbindung von folgender Formel



Sie bildet farblose Prismen vom Schmp. 82°, besitzt saure Eigenschaften und erleidet durch Kochen mit Salzsäure Zersetzung unter Bildung von Malonsäure und Hydrazin. Durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat bildet die als Hydrazodimethylendimalonsäureäthylester bezeichnete Verbindung den Pyrazoloncarbonsäureäthylester, indem zunächst Hydrazomethylenmalonsäureäthylester gebildet wird nach der Gleichung:

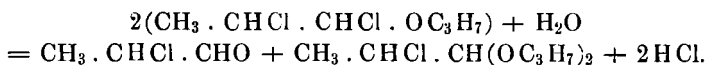


Die letztgenannte Verbindung verliert dann Alkohol und geht in den Pyrazoloncarbonsäureäthylester über. Dass diese Auffassung des Vorgangs zutreffend ist, wurde durch die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Hydrazodimethylenmalonsäureäthylester erwiesen. Hierbei entsteht Amidomethylenmalonsäureäthylester und Pyrazoloncarbonsäureäthylester nach den Gleichungen:



Hiermit werden v. Rothenburg's Einwände als endgültig widerlegt betrachtet. Täuber.

**Einwirkung von Chlor auf normalen Propylalkohol**, von A. Brochet (*Compt. rend.* 121, 648—650). Durch Chlorirung von Propylalkohol in der Kälte bildet sich unsymmetrischer Dichlorpropyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Sdp.  $176^\circ$  bei gewöhnlichem Druck, spec. Gew. 1.129, Refraktionsindex  $n_D = 1.447$  bei  $16^\circ$ . Durch Kochen mit Wasser findet folgende Reaction statt:



Der entstandene  $\alpha$ -Chlorpropionaldehyd bildet ein farbloses Liquidum vom Sdp.  $86^\circ$  bei 755 mm Druck und vom spec. Gew. 1.182 bei  $15^\circ$ . Er lässt sich nur sehr schwer von Wasser befreien; es musste zu diesem Zwecke conc. Schwefelsäure verwendet werden. Die geringe Neigung des Aldehyds, sich zu polymerisiren, gestattete die Anwendung dieses Entwässerungsmittels, wenn sehr niedrige Temperatur innegehalten wurde. Die Stellung des Chloratoms wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ermittelt, wobei Essigsäure gebildet wurde. Das zweite Product der Zersetzung von Dichlorpropyläther mittels Wasser, das Dipropylchlorpropional, siedet bei  $203^\circ$  unter 755 mm Druck; spec. Gew. bei  $15^\circ$  0.990. Es ist, wie die Acetale überhaupt, ausserordentlich beständig. Täuber.

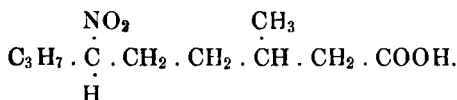
**Ueber Ozotoluol**, von A. Renard (*Compt. rend.* 121, 651—652). Reines Toluol giebt, mit Ozon behandelt, eine dem Ozobenzol (*diese Berichte* 28, Ref. 540) analoge, explosive Verbindung. Die Herstellung derselben muss bei ca.  $0^\circ$  geschehen, da von  $+8^\circ$  an Zersetzung eintritt. Wasser zerlegt das Ozotoluol unter Wärmeentwicklung und Bildung von Kohlendioxyd, Benzoësäure und Ameisensäure. Die Zusammensetzung des Ozotoluols entspricht der Formel  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$ . Auch reines *o*-Xylol wird durch Ozon in ein dem Ozobenzol analoges Product übergeführt. Täuber.

**Ueber die Nitrirung des Menthons**, von Konowaloff (*Compt. rend.* 121, 652—653). Durch Erhitzen von Menthon mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.075) im geschlossenen Rohr ist Nitro-

menthon,  $C_{10}H_{17}(NO_2)O$ , erhalten worden. Es bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die bei 15 mm Druck zwischen  $135^0$  und  $140^0$  unter geringer Zersetzung siedet. Durch Natriumäthylat wird unter Wärmeentwicklung das Na-Salz einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}NO_4$  gebildet. Diese Säure ist unlöslich in Wasser und starker Salzsäure, leicht löslich in Soda; sie siedet unter schwacher Zersetzung zwischen  $190^0$  und  $195^0$  bei 13 mm Druck. Durch Reduction des Nitromenthons wird eine Base erhalten. Verf. giebt daher dem

Nitromenthon folgende Formel: 
$$\begin{array}{c} H_2 \quad H_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ H \quad \quad \quad NO_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad \quad \quad C_3H_7 \\ \quad \quad \quad H_2 \quad O \end{array}$$
 Der daraus

entstandenen Säure käme hiernach folgende Formel zu:



Täuber.

**Synthese des Methyl Eugenols. Constitution des Eugenols,** von Ch. Moureu (*Compt. rend.* 121, 721—723). Die für das Eugenol allgemein anerkannte Formel ist durch eine Synthese des Methyl Eugenols bestätigt worden. Diese Synthese besteht darin, dass man Brenzcatechindimethyläther mit Allyljodid in Gegenwart einer kleinen Menge Zinkstaub am Rückflusskühler erwärmt. Die Reaction vollzieht sich in ziemlich kurzer Zeit; ein Theil des Brenzcatechindimethyläthers wird dabei in Brenzcatechin und Guajacol verwandelt, weshalb man auf 1 Mol. Allyljodid 2 Mol. des Dimethyläthers anwendet.

Täuber.

**Ueber die Cholesterine der Cryptogamen,** von E. Gérard (*Compt. rend.* 121, 723—726). In einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* 25, Ref. 666) ist gezeigt worden, dass die aus Cryptogamen gewonnenen Cholesterine zur Gruppe des Ergosterins von Tanret gehören, und dass sie von den aus Phanerogamen isolirten Cholesterinen verschieden sind. Durch eine Reihe neuer Beobachtungen ist diese Regel bestätigt worden. Zur Charakteristik der zur Gruppe des Ergosterins gehörenden Cholesterine wird noch folgende Reaction angeführt: Die »Ergosterine« werden durch conc. Schwefelsäure roth gefärbt; durch Zufügung von Wasser wird ein grüner Niederschlag erhalten, während animalisches Cholesterin sich in conc. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe löst und durch Wasser weiss gefällt wird.

Täuber.

**Untersuchungen über die Secrete,** von A. Tschirch.  
12. **Ueber das Burseraceen-Opoponax,** von A. Baur (*Arch. Pharm.* 233, 209—252). Der im Handel befindliche Opoponax stammt, nach Ansicht des Verf., nicht von einer persischen Umbellifere, sondern

von einer zu der Familie der Burseraceen gehörenden Balsamodendron-Art, und zwar wahrscheinlich von Balsamodendron Kafal. Das Opoponax enthält eine gummiartige Substanz, ferner Harz und drittens ätherisches Oel. Das Harz liess sich in drei verschiedene, amorphe Verbindungen zerlegen, das  $\alpha$ -Panax-Resen,  $C_{32}H_{54}O_4$ , das  $\beta$ -Panax-Resen,  $C_{38}H_{52}O_5$ , und das Pana-Resinotannol,  $C_{34}H_{50}O_8$  durch verseifende Mittel liessen sich diese drei Substanzen nicht spalten; sie sind also keine esterartigen Verbindungen. — Bei der Behandlung des Opoponax mit gespanntem Dampf hinterbleibt ein brauner, schmieriger Rückstand, aus welchem Verf. eine schön krystallisirte Substanz, das Chironol,  $C_{28}H_{48}O$ , isolirte. Es löst sich in den meisten organischen Solventien, nicht aber in Wasser und in Alkalien, und krystallisirt in Nadeln vom Schmp.  $176^{\circ}$ . Ein aus Aetheralkohol krystallisirtes Acetylderivat schmolz bei  $196^{\circ}$  und zeigte die Zusammensetzung  $C_{28}H_{47}O(C_2H_3O)$ . Auch eine krystallisirte Monobenzoylverbindung,  $C_{28}H_{47}O(C_6H_5CO)$ , vom Schmp.  $186^{\circ}$  liess sich darstellen; dennoch scheint der Körper ein Alkohol zu sein. Bei der Oxydation entstand eine amorphe Säure, die Chironolsäure,  $C_{28}H_{46}O_4$ .

**14. Ueber das Sapagen, von M. Hohenadel (Arch. Pharm. 233, 259—286).** In dem Sapagenharze scheint das Secret einer persischen Umbellifere vorzuliegen. Verf. hat den ätherlöslichen Bestandtheil des Harzes näher untersucht und darin neben freiem Umbelliferon der Hauptmenge nach eine ätherartige Verbindung aufgefunden, welche sich durch Verseifen in Umbelliferon und eine amorphe Substanz, das Sagaresinotannol,  $C_{24}H_{28}O_5$ , spalten liess. Von letzterem wurde das Acetyl- und Benzoylderivat hergestellt; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Styphninsäure. Freund.

**Zur Kenntniss der Glyoxylsäure VI. Verhalten gegen Kohlenhydrate, von C. Böttiger (Arch. Pharm. 233, 287—294).** Stärke wird durch Glyoxylsäure in eine lösliche Verbindung verwandelt, Rohrzucker wird invertirt, mit Traubenzucker entsteht ein Syrup von der constanten Zusammensetzung  $C_8H_{14}O_9 + H_2O$  und ebenso wurden mit Lävulose und Galactose syrupöse Producte erhalten. Freund.

**Ueber die Identität von Baptitoxin und Cytisin, von P. C. Plugge (Arch. Pharm. 233, 294—299).** Verf. hat den Nachweis erbracht, dass das in Baptisia tinctoria enthaltene Alkaloïd, welches v. Schröder als Baptitoxin bezeichnet hat, mit Cytisin identisch ist. Die Base findet sich sowohl in der Wurzel, wie auch besonders in den Samen der Pflanze, welche letztere einen Gehalt von 2.85 pCt. aufwiesen. Freund.

**Ueber Digitalinum pur. pulv. germanic. und über die Darstellung von Digitalinum verum, von H. Kiliiani (Arch. Pharm. 233, 299—310).** Verf. beschreibt eingehend das Verfahren, mit

Hülfe dessen es ihm glückte, den wirksamen Bestandtheil des käuflichen Digitalinum pur. pulv. germ., welches aus dem Samen der *Digitalis purpurea* gewonnen wird, zu isoliren. Das Präparat besteht zur Hälfte aus dem krystallisirbaren Digitonin, während das für die Harzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommende sogenannte Digitalinum verum nur in geringer Menge darin enthalten ist. Letzteres ist in reinem Zustande in Wasser unlöslich und lässt sich in krystallinischen Körnern gewinnen. Das Schmiedeberg'sche Digitalin scheint nach des Verf. Untersuchungen nicht zu existiren. Digitogenin wurde niemals aufgefunden. Die Krystalle, welche Schmiedeberg für Digitin ansprach, waren sicher nur Digitonin. Handelt es sich nur um die Gewinnung des wirksamen Digitalinum verum, so empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: Man löst einen Theil Digitalinum pur. pulv. germanic. in 4 Theilen 95proc. Alkohols unter schwachem Erwärmen, fügt nach dem Erkalten 5 Theile Aether (spec. Gew. 0.72) hinzu und lässt das verschlossene Gefäss 24 Stunden stehen. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird hierauf von dem Ausgeschiedenen abgegossen, ihr Volumen oder Gewicht bestimmt und in einer Probe ihr Gehalt an Trockensubstanz (= A) ermittelt. Dann destillirt man von der Hauptmenge die Flüssigkeit ab, bis das Gewicht des Rückstandes gleich ist 1.6 . A, fügt hierzu 2.4 . A Wasser, lässt 24 Stunden stehen und lässt das ausgeschiedene Rohdigitalin auf einer Nutsche abtropfen. Letzteres wird mit 10proc. Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95proc. Alkohol unter Anwendung von Blutkohle umkrystallisirt. Freund.

Ueber  $\beta$ -Digitoxin, von H. Kiliiani (*Arch. Pharm.* 233, 311—320). Die in den Blättern von *Digitalis purpurea* enthaltenen Glycoside sind völlig verschieden von jenen aus den Samen. Das Digitonin, welches den Hauptbestandtheil der letzteren ausmacht, konnte aus den Blättern überhaupt nicht isolirt werden und ebenso wenig fand sich in diesen das Digitalinum verum vor. Dagegen enthalten die Blätter einige andere Glycoside, von denen eines mit dem Schmiedeberg'schen Digitoxin entweder identisch oder nahe verwandt ist und daher bis auf Weiteres  $\beta$ -Digitoxin benannt worden ist. Zur Gewinnung desselben werden die Blätter erst mit Wasser erschöpft und dann mit 50proc. Alkohol digerirt. Das alkoholische Filtrat behandelt man mit basischem Bleiacetat, filtrirt und dampft die erhaltene Lösung stark ein. Beim Ausschütteln mit Aether geht das  $\beta$ -Digitoxin in diesen hinein und lässt sich dann leicht krystallinisch gewinnen. Aus einer Mischung von Methylalkohol und Chloroform scheidet sich die Substanz in Blättchen ab, die zu Warzen vereinigt sind und bei 240° noch nicht schmelzen; aus verdünntem Alkohol erhält man dagegen wasserhaltige Krystalle, welche schon bei 145—150° erweichen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich.

Das Glycosid hat die Zusammensetzung  $C_{28}H_{46}O_{10} + 5H_2O$  und spaltet sich durch Mineralsäuren in das krystallisirte  $\beta$ -Digitoxigenin  $C_{21}H_{32}O_4$  und einen krystallisirten Zucker, die Digitoxose, dessen Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_4$  Verf. durch weitere Versuche noch zu controlliren gedenkt.

Freund.

**Die Chemie des Rhabarbers**, von O. Hesse (*Pharm. Journ.* 1895, 325—327). Fein gepulverter chinesischer Rhabarber wurde mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand mit Alkohol behandelt, wobei ein krystallinisches Pulver ungelöst blieb. Letzteres enthält neben Chrysophansäure und Emodin eine neue Substanz, das Rheïn. Die Trennung erfolgt mit Kaliumcarbonat, wodurch Emodin und Rheïn gelöst werden. Die beiden Substanzen gehen aus der angesäuerten Lösung in Aether und lassen sich durch Auskochen mit Toluol, welches nur Emodin aufnimmt, trennen. Letzteres zeigte die Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$  und schmolz entwässert bei 250°. Das aus Eisessig krystallisirte Rheïn schmilzt erst weit über 280°. Es ist in Wasser unlöslich, durch fixe und kohlen saure Alkalien wie auch durch Ammoniak wird es mit purpurrother Farbe gelöst. Die Formel  $C_{15}H_{10}O_6$ , welche aus den Analysen hervorgeht, versucht Verf. in  $C_{15}H_6O_2(OH)_4$  aufzulösen, obgleich ausser einer Monoacetylverbindung (Schmp. 262—265°) bisher nur noch ein Diacetylderivat (Schmp. 236°) dargestellt werden konnte. Versuche, ein völlig acetylrtes Product zu erhalten, konnten wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden.

Freund.

**Ueber die aliphatischen Nitramine**, von H. van Erp (*Rec. trav. chim.* 14, 1—55). Verf. hat eine Anzahl von Aminen der Fettreihe mittels Chlorameisensäureester in die Urethane übergeführt, letztere nitriert und durch Spaltung der Nitrokörper mit Ammoniak die Nitramine gewonnen. Normales Butylamin vom Sdp. 76—77° giebt die Verbindungen 1)  $C_4H_9NH \cdot COOCH_3$ , Sdp. 92° unter 15 mm Druck, spec. Gew. 0.974 bei 15° und 2)  $C_4H_9NH \cdot COOC_2H_5$ , Sdp. 100° unter 15 mm Druck, spec. Gew. 0.951 bei 15°. — Secundäres Butylamin,  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot NH_2$ , Sdp. 62.3°, liefert 3)  $RNH \cdot CO_2CH_3$ , Sdp. 83° unter 16 mm Druck, spec. Gew. 0.972 bei 15° und 4)  $RNH \cdot CO_2C_2H_5$ , Sdp. 89.8° bei 15 mm Druck. Ist  $R = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]$ , so kocht 5) die Methylverbindung unter 18 mm Druck bei 89° und hat spec. Gew. 0.9695 bei 15°, 6) die Aethylverbindung, Sdp. 96° bei 17 mm, spec. Gew. 0.9465 bei 15°;  $R = [(CH_3)_3C]$ ; 7) Methylurethan, Sdp. 63.3° bei 17 mm, spec. Gew. 0.966 bei 15°, es erstarrt zu Krystallen vom Schmp. 26 $\frac{3}{4}$ —27 $\frac{1}{4}$ °; 8) Aethylurethan, Sdp. 72° bei 16 mm, Schmp. 20.5—22°, spec. Gew. 0.943 bei 15°. Aus den mit den Zahlen 1—6 bezeichneten Verbindungen wurden mittels ganz reiner Salpetersäure unter Kühlung Nitroproducte von der Formel



$R.N.(NO_2)CO_2R^I$  hergestellt, während die unter 7 und 8 beschriebenen Urethane mit tertiärer Butylgruppe nicht in die analogen Verbindungen übergeführt werden konnten. Die erhaltenen Derivate sind Flüssigkeiten, von denen einige durch Kühlung zum Erstarren gebracht werden konnten. Bei der Behandlung der in trockenem Aether gelösten Verbindungen mit Ammoniak findet Spaltung statt und es entstehen die entsprechenden Nitramine  $RNH.(NO_2)$ . Das normale Butylnitramin  $C_4H_9NH.NO_2$  ist eine wenig dicke Flüssigkeit, welche leicht erstarrt und dann bei  $-0.5 - +0.5^\circ$  wieder schmilzt. Der Körper bildet Metallsalze, von denen dasjenige des Kaliums mit Jodmethyl zur Reaction gebracht wurde. Die dabei entstehende Methylverbindung ( $\alpha$ ) siedet unter 15 mm Druck bei  $107\frac{3}{4}^\circ$  und scheint nicht identisch mit einem aus dem Silbersalz gewonnenen ( $\beta$ )-Methylbutylnitramin zu sein. Das secundäre Butylnitramin, welches, zum Erstarren gebracht, bei  $-34.5^\circ$  schmilzt, bildet ebenfalls Salze, von denen das des Kaliums, Silbers und Bariums analysirt wurden. Die Isoverbindung  $(CH_3)_2.CH.CH_2.NH.NO_2$  schmilzt bei  $32^\circ$ . Aus dem Kaliumsalz wurde ein Methylderivat ( $\alpha$ ) vom Schmp.  $20^\circ$  mit angenehmem Pfefferminzgeruch erhalten, während das Silbersalz eine andere ( $\beta$ ) Verbindung liefert, welche nicht erstarrt und einen stechenden Geruch besitzt. Analoge Derivate liefert das normale Hexylamin, welches zur Charakterisirung in das Dinitrohexylanilin,  $C_6H_{13}NH.C_6H_3(NO_2)_2$ , Schmp.  $38\frac{1}{4}-39\frac{1}{4}^\circ$ , und das Hexypicramid,  $C_6H_{13}NH.C_6H_2(NO_2)_3$ , Schmp.  $70^\circ$ , übergeführt wurde. Die Hexylurethane,  $R.NH.CO_2CH_3$  und  $RNH.CO_2C_2H_5$ , sind Flüssigkeiten und liefern mit Ammoniak das Hexylnitramin, welches zwischen  $5.5-6.5^\circ$  schmolz und gut charakterisirte Salze bildete. Beim Kochen des Hexylnitramins mit verdünnter Schwefelsäure entweicht Stickoxydul, während gleichzeitig das Hexen,  $CH_3.(CH_2)_3.CH:CH_2$  sowie Hexanol (1) und ein Isomeres des letzteren, vielleicht ein secundärer Alkohol gebildet werden. Gegen Alkali verhalten sich die sauren Nitramine,  $R.NH.NO_2$ , und die neutralen Verbindungen,  $R.R^I.N.NO_2$ , verschieden. Erstere werden nicht verändert, letztere dagegen leicht angegriffen. Dimethylnitramin liefert beispielsweise folgende Zersetzungsproducte: Salpetrige Säure, Momomethylamin, Ameisensäure, ein wenig Dimethylamin und wahrscheinlich auch etwas Methylalkohol.

Freund.