

Darstellung des Hydrazinhydrats, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 82—84). Siehe *diese Berichte* 28, 3086.

Freund.

Ueber das Hydrazinhydrat, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 85—88). Siehe *diese Berichte* 28, 3085.

Freund.

Organische Chemie.

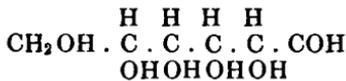
Ueber kohlenstoffreichere Zucker aus Galactose, von E. Fischer (*Lieb. Ann.* 288, 139—157; vergl. vorläufige Mittheilung in *diesen Berichten* 23, 936). Bei der Anlagerung von Blausäure an Galactose erhält Verf. neben der von Maquenne und Kiliani bereits beschriebenen (jetzt α -benannten) Galactonsäure eine zweite stereomere Verbindung (β). Zur Darstellung dieser Säuren wird eine Lösung von 100 g Galactose in 150 g Wasser bei 0° mit 28 ccm wasserfreier Blausäure und 2—3 Tropfen Ammoniak versetzt und bei 0° stehen gelassen, worauf sich in 24 Stunden etwa 25 g rein weisses, in 72 Stunden 50 g gelbgraues α -Galactonsäureamid abscheiden; die Mutterlauge ist tiefbraun. Zur Gewinnung der Säure wird das Amid mit Wasser und Alkohol gewaschen, mit Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht, die Lösung mit Schwefelsäure vom Baryt befreit, mit Kohle entfärbt und zum Syrup eingedampft; dieser enthält noch viel freie Galaheptonsäure. Um sie möglichst vollständig ins Lacton zu verwandeln, erhitzt man den Syrup mehrere Tage auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatz von starkem Alkohol, wobei das Product (37.5 g) allmählich fest, aber auch stark braun wird. Dann wird es in 5 Th. heissem Holzgeist gelöst, aus dem sich etwa $\frac{2}{5}$ der Masse in schwach gelben Krystallen abscheiden. Im Ganzen wurden etwa $\frac{2}{3}$ des rohen Lactons rein gewonnen. Das so gewonnene α -Galaheptonsäurelacton $C_7H_{12}O_7$ erweicht von ca. 142° an, schmilzt bei langsamem Erhitzen bis 151° (corr.) völlig, zeigt $[\alpha]_D^{20} = -52.2^\circ$ resp. -52.3° , ist leicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich, liefert ein Hydrazid $C_{13}H_{20}N_2O_7$, welches aus siedendem Wasser (von dem es ca. 25 Th. zur Lösung verlangt) in farblosen Nadeln anschießt und gegen 226° (corr.) unter Zerfall schmilzt. Die Reduction des Lactons (50 g) in 10procentiger eiskalter Lösung mit 500 g $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam wurde in der bereits öfter beschriebenen Weise vorgenommen und lieferte

α -Galaheptose als farblosen Syrup, welchen man zur Reinigung in das Phenylhydrazon $C_{13}H_{20}N_2O_6$ verwandelt. Letzteres krystallisiert aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln (Ausbeute: 35 pCt. der Theorie, bezogen auf Lacton), verändert sich von ca. 190° an, schmilzt bis 205° (corr.) unter Gasentwicklung, löst sich in mehr als 30 Th. siedenden Wassers oder ebensoviel 50procentigem Alkohol und wird durch Salzsäure oder nach Herzfeld's Methode durch Benzaldehyd in α -Galaheptose zurückverwandelt. Die Galaheptose wird von Bierhefe nicht angegriffen, liefert ein Osazon $C_7H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)_2$ (aus Alkohol in gelben Nadeln, welche, schnell erhitzt, nicht ganz constant bei 224° (corr.) unter Zerfall schmelzen) und wird durch Natriumamalgam zu α -Galaheptit $C_7H_{16}O_7$ reducirt; letzterer krystallisiert aus 90procentigem Alkohol in Nadeln, schmilzt bei $187-188^\circ$ (corr.), ist leicht in Wasser, recht schwer in absolutem Alkohol löslich und zeigt in kaltgesättigter Boraxlösung $[\alpha]_D^{20} = -4.35^\circ$.

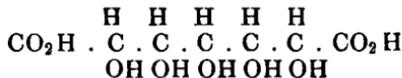
Galaoctonsäure. 10 g reine Galaheptose in 10 ccm Wasser werden bei 0° mit 2 ccm wasserfreier Blausäure und 1 Tropfen Ammoniak 24 Stunden stehen gelassen und der entstandene krystallinische Brei mit wenig Wasser verrührt und abgesogen; das Product (ca. 10 g) schmilzt zwischen $144-150^\circ$, ist nicht ganz reines Cyanhydrin $C_7H_{14}O_7$, HCN und liefert mit 50 g Wasser 12 Stunden bei $50-60^\circ$ das zugehörige Amid, welches dabei grösstentheils als körnige Masse ungelöst bleibt; das Ganze wird nun mit 100 g Wasser und 14 g kryst. Barythydrat bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht und dann nach Entfernung des Baryts eingedampft, wobei das Galaoctonsäurelacton $C_8H_{14}O_8$ als Krystallmasse verbleibt; dieses löst sich in ca. 20 Th. Wasser von 20° , sehr schwer in absolutem Alkohol, zeigt $[\alpha]_D^{20} = +64^\circ$, liefert ein Phenylhydrazid $C_8H_{15}O_8 \cdot N_2H_2C_6H_5$ (farblos, krystallinisch, nicht ganz constant gegen 235° (corr.) schmelzend) und das Salz $(C_8H_{15}O_8)_2Ba$ (aus Wasser in sehr feinen Krystallen) und wird durch Natriumamalgam zu Galaoctose $C_8H_{16}O_8 + H_2O$ reducirt, welche aus 80procentigem Alkohol in Blättchen vom Schmp. $109-111^\circ$ anschießt. Letztere ergibt ein Hydrazon $C_{14}H_{22}N_2O_7$ (aus siedendem Wasser in Blättchen, welche rasch erhitzt gegen $205-210^\circ$ (corr.) schmelzen) und wird reducirt zu Galaocit $C_8H_{18}O_8$, welcher aus Wasser in vierseitigen Tafeln, aus 90procentigem Alkohol in Nadeln anschießt, nicht ganz constant bei $230-232^\circ$ (corr.) schmilzt, fast geschmacklos ist und Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

β -Galaheptonsäure. Die oben erwähnte braune Mutterlauge von der α -Säure wird mit 500 g Wasser und 100 g kryst. Barythydrat bis zum Verschwinden des Ammoniaks gekocht, vom Baryt befreit, entfärbt und eingedampft. Der dabei verbleibende Syrup enthält beide Galaheptonsäuren, die man durch die Phenyl-

hydrazide trennt. Zu dem Zwecke werden 3 Th. Syrup in 9 Th. Wasser mit 2 Th. Phenylhydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das schwerer lösliche Hydrazid der α -Säure schon theilweise ausfällt; das leichter lösliche Hydrazid der β -Säure $C_{13}H_{20}N_2O_7$ wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und 50 procentigem Alkohol schliesslich rein gewonnen, bildet farblose Nadeln, schmilzt schnell erhitzt gegen 185° , löst sich in 4 Th. kochenden Wassers und zeigt $[\alpha]_D^{20} = -6.32^{\circ}$. Die daraus wie üblich regenerirte α -Galaheptonsäure verwandelt sich beim Erhitzen ihrer Lösung theilweise in das Lacton; das Gemisch von Säure und Lacton ist syrupös. Die β -Säure lagert sich beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf $135-140^{\circ}$ theilweise in die α -Säure um. β -Galaheptose, wie üblich hergestellt, bildet dicke, zugespitzte Säulen, schmeckt süss, schmilzt, schnell erhitzt, bei $195-199^{\circ}$ (corr.) unter Zerfall und zeigt $[\alpha]_D^{20}$ nach 10 Min.: $= -22.5^{\circ}$, nach 24 Std.: $= -54.4^{\circ}$ (constant). Galaheptanpentoldisäuren, $C_7H_{12}O_9$, aus den beiden Galaheptonsäuren: 1) die α -Säure (d. i. Kiliani's Carboxygalactonsäure) zeigt $[\alpha]_D^{20} = +15.08^{\circ}$; 2) die β -Säure liefert ein schwerlösliches, krystallinisches Kalksalz, $C_7H_{10}O_9Ca + 2H_2O$, welches in wässriger Lösung rechts dreht, demnach sind beide Galaheptanpentoldisäuren optisch activ, folglich ist für die Galactose die Configuration



ausgeschlossen, weil sonst eine jener Säuren die Formel



haben und somit inactiv sein müsste.

Gabriel.

Ueber einige schwefelhaltige Verbindungen der Harnsäuregruppe, von E. Fischer und L. Ach (*Lieb. Ann.* 288, 157—176.) Eine Abhandlung theilweise gleichen Inhalts wie die vorliegende, die schon Ende 1894 abgeschlossen war, ist vor Kurzem von Weidel und Niemitowicz (vgl. *diese Berichte* 28, Ref. 909¹⁾) veröffentlicht worden. Thiouramil, $C_4H_5N_3SO_2 = CO < \begin{array}{l} NH \text{---} C \cdot SH \text{ } ^2) \\ NH \cdot CO \cdot \ddot{C} \cdot NH_2 \end{array}$;

60 g Harnsäure wurden in 2400 ccm lauwarmem Wasser unter Zusatz von Kalilauge gelöst, mit 1400 ccm Wasser und 1000 ccm frischer Schwefelammoniumlösung versetzt und die mit Kryställchen von harnsaurem Ammonium durchsetzte Flüssigkeit 5—6 Stunden im Auto-

¹⁾ Lies dort Niemitowicz statt Niemilowicz.

²⁾ 1-Sulphydril-2-aminouracyl von Weidel und Niemitowicz, l. c.

claven auf 155—160° erhitzt. Man lässt nun aus dem noch heißen Autoclaven Ammoniak und Schwefelammonium abblasen, dampft die Lösung schnell in Schaaalen ein und säuert die Lösung mit Essigsäure an, worauf sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung Thiouramil in schwach gelblichen Krystallen abscheidet. Es löst sich in 500—600 Th. siedendem Wasser, schießt daraus in mikroskopischen Blättchen oder Prismen an, färbt in kochender neutraler oder salzsaurer Lösung einen Fichtenspahn orange, dann immer dunkler orangeroth und liefert die Salze: $C_4H_4N_3O_2SK + H_2O$ Prismen, $C_4H_4N_3O_2SNa + H_2O$ gelbliche Nadeln, $C_4H_4N_3O_2S.NH_4$ goldgelbe Blättchen. Das Thiouramil wird durch Salpetersäure zu Alloxan oxydirt, durch Salzsäure bei 150° gespalten unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel, Ammoniak und Glycocol, und giebt als Kaliumsalz mit Jodmethyl erhitzt Methylthiouramil, $C_5H_7N_3SO_2$ (aus heissem Wasser in Prismen vom Schmp. 252—253° [unter Zerfall]), welches mit Salzsäure bei 150° u. A. Methylmercaptan liefert. Das Thiouramil (besser sein Ammoniumsalz) wird durch Essigsäureanhydrid

verwandelt in Aethenylthiouramil $CO \left\langle \begin{array}{l} NH \text{---} C.S \\ NH.CO.CN \end{array} \right\rangle C.CH_3^1)$

welches Nadeln vom Schmp. 220—221° darstellt und sich in ca. 210—220° Th. siedendem Wasser löst. Wird Harnsäure (10 g) in 300 ccm Wasser unter Zusatz von Kalilauge gelöst und mit 500 ccm alter Schwefelammoniumlösung, welche Polysulfide und Thiosulfat enthält, 5—6 Stunden im Autoclaven auf 160° erhitzt und das Product ebenso wie oben behandelt, so scheidet Essigsäure ein lehmfarbenes Pulver, (8 g) ab, welches ein Gemisch darstellt. Man erwärmt es (5 g) mit 40 ccm Salpetersäure ($d = 1.16$) ca. 5 Minuten auf 50—60°, versetzt die entstandene Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser, übersättigt mit Ammoniak, erwärmt bis zum Verschwinden der röthlichen Färbung und fällt mit Silbernitrat; das dabei ausgeschiedene gallertartige Silbersalz wird durch mehrstündiges Erwärmen mit 1 procentiger Salzsäure zerlegt, das Filtrat vom Chlorsilber mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, wobei sich in undeutlichen Krystallen Azurilsäure, $C_4H_5N_3O_3$ ausscheidet; sie färbt sich von 245° an, zersetzt sich über 275° unter Bildung einer kohligen Masse und Blausäuregeruch, löst sich in ca. 55 Th. heissem Wasser, ziemlich leicht in beissem Alkohol, auch in fixem und kohlensauren Alkali sowie in Ammoniak und giebt nach der Oxydation mit Chlorwasser die Murexidprobe und enthält ein C weniger und 1 NH mehr als Harnsäure (daher der Name.) β -Thiopseudoharnsäure,

¹⁾ *n*-Methyl- β -oxythiazol- α -carbonsäureureid von Weidel und Niemitowicz.

$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} - \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{NHCSNH}_2 \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$ scheidet sich als Salz aus,

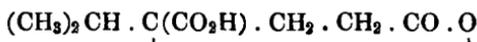
wenn man 5 g Thiouramil und 3 g Kaliumcyanat in 30 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde kocht und dann erkalten lässt; die Säure krystallisirt in Prismen, wird bei 130° wasserfrei, verwandelt sich, wenn man sie in geschmolzener Oxalsäure löst und bis zur fast völligen Verflüchtigung der letzteren erhitzt, in Oxalyldithiouramil ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2$) $_2\text{C}_2\text{O}_2$, ein krystallinisches Pulver, welches sich in ca. 400 Th. siedendem Wasser löst. β -Methylthiopseudoharnsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{SO}_3$ wird durch Erwärmen von 5 g Methylthiouramil, 3 g Kaliumcyanat und 8 g Wasser als Kalisalz in gelblichen Nadelchen erhalten, bildet Nadelchen, färbt sich von 290° an dunkler, zerfällt bis 350° und löst sich in ca. 400 Th. siedendem Wasser. Thiodimethyluramil,

$\text{CO} \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3) - \text{C} \cdot \text{SH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$ wird durch 2stündiges Erhitzen von 2 g

γ -Dimethylharnsäure (*diese Berichte* 28, 2475) in 14 g ammoniakhaltigem Wasser mit 30 ccm starker frischer Schwefelammonlösung auf $135-140^\circ$ erhalten; man verdunstet die entstandene Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit siedendem Wasser aus, worauf beim Erkalten der Lösung Thiodimethyluramil in fast farblosen Nadeln anschießt; diese beginnen über 200° sich zu zersetzen, sind gegen 300° völlig zersetzt, lösen sich in ca. 70 Th. heissem Wasser, färben in neutraler und saurer Lösung einen Fichtenspahn roth und geben, mit Chlorwasser oxydirt, die Murexidprobe.

Gabriel.

Ueber Isopropylglutolactonsäure und die Constitution der Terpenylsäure, von R. Fittig und A. Wolff (*Lieb. Ann.* 288, 176—191). Fittig hatte (*diese Berichte* 23, Ref. 235) für die Terpenylsäure vermuthungsweise die Constitutionsformel



aufgestellt; nach der vorliegenden Untersuchung ist diese Vermuthung jedoch irrig, da Verff. eine Säure von der angegebenen Constitution, d. i. Isopropylglutolactonsäure, synthetisirt und ihre Verschiedenheit von der Terpenylsäure constatirt haben. Die Synthese jener Säure verläuft wie folgt: $\beta\gamma$ -Isoheptensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (*diese Berichte* 28, Ref. 143) wird in das Dibromid ($\beta\gamma$ -Dibromisoheptensäure), farblose monosymmetrische Tafeln vom Schmp. $102-103^\circ$, verwandelt; diese liefert, wenn man sie mit Wasser kocht, neben Isoheptenlacton und Oxyisoheptolacton (l. c. 144) die δ -Dimethyläpvulinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; vortheilhafter (68 pCt. Ausbeute) wird letztere in der Weise erhalten, dass man 10 g Dibromid mit 7.4 g Soda in 100 g Wasser 7 Stunden lang kocht, die Lösung ansäuert, ausäthert, und die Säure aus Ligroïn

umkrystallisirt. Sie liefert die krystallisirten Salze $(C_7H_{11}O_3)_2Ca + 3H_2O$ und $C_7H_{11}O_3Ag$ und wird durch Anlagerung von Blausäure in ein Cyanhydrin (ätherlösliches Oel) übergeführt, welches beim 5—10stündigen Kochen mit Salzsäure Isopropylglutolactonsäure, $(CH_3)_2CH.C.(CO_2H)CH_2CH_2COO$ (aus Aether-Ligroin in anscheinend monosymmetrischen, wasserlöslichen Krystallen vom Schmp. $67—68^\circ$), und deren Amid, $C_8H_{13}NO_3$ (aus Wasser in wasserhellen, monosymmetrischen Prismen vom Schmp. 148.5°) liefert. Die letztgenannte Säure giebt beim Neutralisiren mit Carbonaten die krystallisirten Salze $(C_8H_{11}O_4)_2Ba + 2H_2O$, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, $C_8H_{11}O_4Ag$, dagegen beim Kochen mit starken Basen Salze der zweibasischen Isopropoxyglutarsäure, z. B. $C_8H_{13}O_5Ba$ (weiss, amorph) und $C_8H_{12}O_5Ca + 3H_2O$ (undeutlich krystallinisch); aus letzteren wurde erhalten $C_8H_{12}O_5Ag_2$ (feinkörnig). Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Phenylbutyrolacton, von R. Lesser (*Lieb. Ann.* 288, 192—202). Die in der Ueberschrift genannte Reaction verläuft analog derjenigen, welche bei anderen Lactonen früher (*diese Berichte* 23, Ref. 234, 25, Ref. 316) beobachtet worden ist. Das Phenylbutyrolacton, $C_{10}H_{10}O_2$, welches man zweckmässig nach Erdmann durch 10—12stündiges Kochen von 10 g Phenylparaconsäure mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Säure : 2 Wasser) zu höchstens 30 pCt. Ausbeute erhält; geht nämlich, wenn man es (10 g) mit 1.5 g Natrium in 20 ccm Alkohol 15 bis 18 Stunden lang am Rückflusskühler kocht, unter Wasserverlust in Diphenyldibutolacton, $C_{20}H_{18}O_3$, über. Letzteres wird, nachdem man das Reactionsproduct von Alkohol befreit und unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt hat, mit Aether aufgenommen, nach Verjagen desselben mit kalter Natronlauge vom Phenylbutyrolacton befreit, mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunstung desselben durch Lösen in Benzol und Zusatz von Ligroin schliesslich in Nadeln vom Schmp. $83—84^\circ$ gewonnen. Der Körper liefert, wenn man ihn in Schwefelkohlenstoff mit Brom behandelt und das nach Verjagen des Lösungsmittels verbleibende spröde, amorphe Product in Alkohol löst, inconstant schmelzende Krystalle, aus welchen durch Schwefelkohlenstoff eine leichter lösliche Substanz vom Schmp. 108 bis 109° und eine schwerer lösliche vom Schmp. $150—151^\circ$ isolirt werden konnten; beide bilden Nadelchen und sind isomer $C_{20}H_{17}BrO_3$ (Bromdiphenyldibutolactone); einige Male wurden ausserdem Prismen vom Schmp. $117—118^\circ$ beobachtet. Das Dilacton wird durch Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von Alkohol in Diphenyloxetoncarbonsäure, $C_{20}H_{20}O_4$ (aus Alkohol, Aether oder Benzol als feines Pulver) übergeführt, welche nicht ganz constant schmilzt, bei 145° erweicht, sich, nachdem sie bei $147—148^\circ$ geschmolzen, zer-

setzt, die pulverförmigen Salze $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$, $(C_{10}H_{19}O_4)_2Ca$ und $C_{20}H_{19}O_4Ag$ liefert und durch Kochen mit Salzsäure zerlegt wird in Kohlensäure und Diphenyloxeton, $C_{19}H_{20}O_2$. Dieses ist ein Oel, siedet sehr hoch, anscheinend unter nur geringer Zersetzung und liefert, wenn man es für sich oder in Aether monatelang stehen lässt, ein weisses, bei $164-174^{\circ}$ schmelzendes Pulver, welches entweder aus dem Oxeton entstanden oder — weniger wahrscheinlich — ihm schon vorher als Verunreinigung beigemischt war. Gabriel.

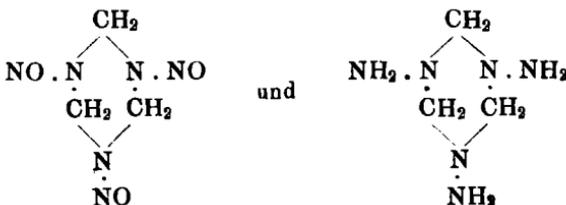
Ueber die Reductionsproducte des Phenylbutyrolactons und der Phenylparaconsäure, von J. Shields (*Lieb. Ann.* 288, 203—209). Nach früheren Untersuchungen (*diese Berichte* 18, Ref. 28) entsteht bei der Reduction des Valerolactons neben Valeriansäure eine geringe Menge eines neutralen Körpers. Da seitdem E. Fischer gezeigt hat, dass bei der Reduction der Gluconsäure und verwandter Säuren eine Sprengung des Lactonringes so erfolgen kann, dass nur neutrale Körper entstehen, hat Verf. geprüft, ob die in der Ueberschrift genannten Lactone sich in der von Fischer beobachteten Weise reduciren lassen. Es ergab sich nun, dass wenn Wasserstoffanlagerung in seiner Lösung stattfindet, die Säurebildung fast die einzige Reaction darstellt: neutrale Körper entstehen dabei nur in so minimaler Menge, dass deren Untersuchung eine viel grössere als die verfügbare Materialmenge beansprucht hätte. A) Phenylbutyrolacton wird durch Jodwasserstoffsäure, weniger gut durch Zinn- und Salzsäure, noch unvortheilhafter durch Zinkstaub und Essigsäure zu Phenylbuttersäure (Schmp. 51.7° , nicht 47.5° ; Kalksalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$, in Nadeln) reducirt und durch Natriumamalgam in stets sauer erhaltener Lösung fast garnicht angegriffen. B) Phenylparaconsäure liefert mit kochender Jodwasserstoffsäure Benzylbernsteinsäure (Schmp. 160°), Phenylbuttersäure (Schmp. 51.5°) neben sehr kleinen Mengen eines neutralen, mit Wasserdampf flüchtigen, krystallisirenden Körpers. Gabriel.

Zur Chemie des Chlorophylls [III. Abhandlung], von E. Schunck und L. Marchlewski (*Lieb. Ann.* 288, 209—228). Verff. bestätigen die von ihnen auf analytischem Wege abgeleiteten Formeln des Phyllotaonins und seines Aethylderivates (*diese Berichte* 28, Ref. 304) nunmehr durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung. Sie zeigen ferner, dass Phyllotaonin sowie Chlorophyll in naher Beziehung zum Pyrrol stehen oder gar Pyrrolderivate sind: Aethylphyllotaonin giebt nämlich bei der Zinkstaubdestillation ein an der Luft sich bräunendes, mit Salzsäure in ein rothes Pulver übergehendes Oel, und aus Phyllotaonin entwickeln sich beim Erhitzen Dämpfe, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn allmählich intensiv röthen. Verff. haben schliesslich die É t a r d 'schen Arbeiten über Chlorophyll (*diese Berichte* 27, Ref. 672; 28, Ref. 187; siehe auch Gautier,

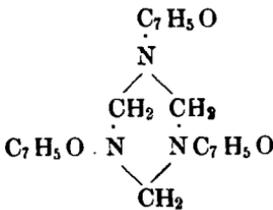
ebend. 28, Ref. 188) wiederholt und dabei gefunden, dass die Aufgabe, reines Chlorophyll zu bereiten, noch ungelöst ist, und dass die Behauptung, eine und dieselbe Pflanzenart enthalte mehrere Chlorophylle, sich nicht bestätigt.

Gabriel.

Ueber die Constitution des Hexamethylentetramins, von P. Duden und M. Scharff (*Lieb. Ann.* 288, 218 — 252). Für das Hexamethylentetramin, welches aus Formaldehyd und Ammoniak entsteht und nach den vorliegenden Untersuchungen die Molekulargrösse $C_6H_{12}N_4$ besitzt, eine tertiäre, meist einsäurige Base darstellt, und, wie seine Rückzerlegung in CH_2O und NH_3 zeigt, Methylen und Stickstoff derart verknüpft enthält, dass ausschliesslich Kohlenstoff-, Stickstoffbindungen im Molekül vorhanden sind, lassen sich verschiedene Constitutionsformeln aufstellen, welche der Bildung und dem Verhalten der Base Rechnung tragen. Durch Salpetrigsäure wird sie bekanntlich in 2 Nitrosokörper — wahrscheinlich Derivate des Pentamethylentetramins und Trimethylentriamins — zerlegt; die weiteren Versuche zur Ermittlung der Structur des Hexamethylentetramins mussten also darauf hinzielen, Spaltungsproducte ähnlich den durch Salpetrigsäure erhältlichen zu erzielen, deren Constitution zu ermitteln und daraus rückwärts auf den Bau des Gesamtmoleküls zu schliessen. Ferner war zu prüfen, ob der Bildung des Hexamethylentetramins aus Formaldehyd und Ammoniak nicht die Bildung einfacherer Condensationsproducte vorausgeht. Die nach den angedeuteten Richtungen ausgeführte vorliegende Untersuchung hat Folgendes ergeben. Die beiden erwähnten Nitrosoderivate lassen sich, entgegen Griess (*diese Berichte* 21, 2737) ziemlich glatt zu den entsprechenden Amidoprodukten reduciren. Die Reduction des Trinitrosotrimethylentriamins, dessen Molekulargrösse durch ebullioskopische Bestimmung in Aethylalkohol, der von den Entdeckern vorgeschlagenen Formel $C_3H_6N_3(NO)_3$, entsprechend gefunden wurde, wird zweckmässig mittels Zinkstaub und Natronlauge vorgenommen und liefert neben Spuren von Hydrazin hauptsächlich Triamidotrimethylentriamin, welches nicht in freiem Zustande isolirt, sondern durch Salicylaldehyd in Tri-*o*-oxybenzylidentriamidotrimethylentriamin, $(C_8H_8N_2O)_3$, (aus Chloroform-Aether in Nadeln vom Schmp. 139—140°, durch verdünnte Säuren in N_2H_4 , CH_2O und $HO.C_6H_4.COH$ spaltbar) verwandelt wurde; man hat also die Formeln:

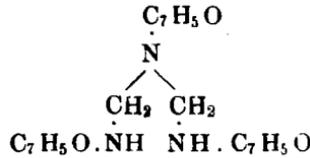


Aus dem Dinitrosopentamethylentetramin wird durch Natriumamalgam ein Diamidopentamethylentetramin — allerdings nicht rein — gewonnen, welches sich mit Essigäther ausschütteln lässt, nach Verjagen desselben theilweise krystallisirt und mit aromatischen Aldehyden wohl charakterisirte Condensationsproducte liefert, aus deren Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sich die Zusammensetzung der ursprünglichen Basen ergibt; so wurden mittels Benzaldehyds resp. Salicyl- resp. *m*-Nitrobenzaldehyds resp. Zimmtaldehyds gewonnen: Dibenzylidendiamidopentamethylentetramin, $C_5H_{10}N_2(N_2:C_7H_6)_2$, aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 226 bis 227°, durch kochende verdünnte Säuren in $5 CH_2O + 2 NH_3 + 2 N_2H_4 + 2 C_6H_5COH$ spaltbar), Di-*o*-oxybenzylidendiamidopentamethylentetramin, $C_{19}H_{22}N_8O_2$, (aus Chloroformäther in Nadeln vom Schmp. 213°), Di-*m*-nitrobenzylidendiamidopentamethylentetramin, $C_{19}H_{20}N_8O_4$, (aus Alkohol in goldgelben Nadelchen vom Schmp. 134°) und Di-cinnamylidendiamidopentamethylentetramin, $C_{23}H_{26}N_6$, (aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 207°). Ueber die wahrscheinliche Formel des Dinitroso- resp. Diamidopentamethylentetramins s. weiter unten. Aehnlich der Salpetrigsäure wirkt Diazosalz auf Hexamethylentetramin ein, und zwar bildet sich unter Anwendung von Diazobenzolchlorid in schwach essigsaurer oder neutraler Lösung das dem Dinitrosokörper entsprechende Bis-diazobenzolpentamethylentetramin, $C_5H_{10}N_2(N_2:NC_6H_5)_2$ (aus Benzol in gelbbraunen, bei 228° unter Zerfall schmelzenden Blättchen), welches (analog dem Dinitrosoproduct) durch Mineralsäuren derart zerfällt, dass der Stickstoff zur Hälfte als Anilin und Ammoniak, zur Hälfte in freiem Zustande austritt. Analog dem Diazobenzolchlorid wirken *p*- und *m*-Nitrodiazobenzolsalz resp. Diazobenzolsulfosäure unter Bildung von $C_5H_{10}N_2(N_3C_6H_4.NO_2[p])_2$ (hellgelb, Schmp. 244° unter Zerfall), $C_5H_{10}N_2(N_3C_6H_4.NO_2[m])_2$ (aus Alkohol-Chloroform in gelbgrünen Tafeln vom Schmp. 184° unter Gasentwicklung) und $C_{17}H_{18}N_8(SO_3Na)_2 + 6aq$ in Tafelchen. Bilden sich demnach bei der Einwirkung von Diazosalzen auf Hexamethylentetramin nur Pentamethylenderivate, so treten bei der Einwirkung von Benzoylchlorid Gemenge verschiedener Benzoylderivate auf, die durch Aufspaltung der Base entstanden sind; wird nämlich die Benzoylirung in alkalischer Lösung vorgenommen, so kann aus dem reichlich ausgefallenen Reactionsproduct durch Chloroform zunächst ein schwerlöslicher, chlorhaltiger, noch nicht untersuchter Antheil abgeschieden werden, während in die Chloroformlösung zwei Körper übergehen, die sich durch Aether wieder abscheiden und durch Ausziehen mit wenig Chloroform und wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig trennen lassen, in



Tribenzoyltrimethylentriamin,
Schmp. 220—221°.

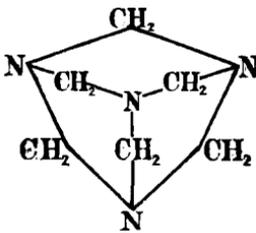
und



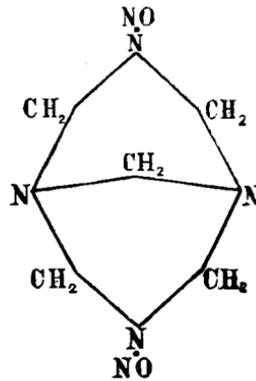
Tribenzoyldiamidodimethylamin,
Schmp. 266—267°.

Beide werden durch Mineralsäuren in Formaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt. Der Uebergang des Hexamethylentetramins in Tribenzoyl- und Trinitroso-trimethyltriemin macht es wahrscheinlich, dass der Atomcomplex $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$ bereits im Hexamethylen-

tetramin enthalten ist. Daher war zu schliessen, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formaldehyd zunächst Trimethylentriamin entsteht: und in der That haben Verff. unter gewissen Bedingungen (*diese Berichte* 28, 938) eine Lösung erhalten, welche mit Benzoylchlorid fast ausschliesslich Tribenzoyltrimethylentriamin (Schmp. 220—221°) ergab, also die gewünschte Base enthielt. — Constitution des Hexamethylentetramins (I) und Dinitrosopentamethylentetramins (II):



I.)



II.

Da in dem aus Formaldehyd und Ammoniak zunächst entstehenden Trimethylentriamin alle drei Stickstoffatome gleichwerthig sind, wird Formaldehyd auf alle drei gleichartig wirken, was zur Formel I führt.

1) Räumlich construiert, erscheint diese Formel als symmetrisch gebautes

Tetraëder, dessen Seiten sämmtlich die Gruppe $\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \end{array}$ enthalten.

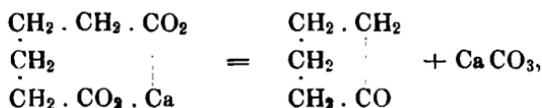
Bei der Einwirkung von Salpetrigsäure auf I entsteht in erster Linie unter Herausspaltung einer Methylengruppe das Dinitrosoderivat II, aus dem dann durch weitere Reaction der Salpetrigsäure ein Complex $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot$ abgetrennt und Trinitrosotrimethylentriamin gebildet wird. (Vergl. auch Brochet, *diese Berichte* 28, Ref. 109.)

Gabriel.

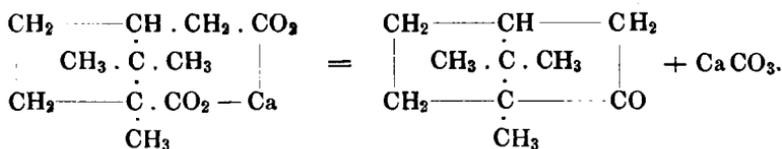
Untersuchungen in der Pyridinreihe, von A. Philips (*Lieb. Ann.* 288, 253—265). Zu der vorläufigen Mittheilung des Verf. in *diesen Berichten* 27, 839 sei aus der vorliegenden ausführlichen Untersuchung Folgendes nachgetragen: Chinolinsäureimid, $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 230° . — α -Amidonicotinsäure (Pyridin-2.3-amidocarbonsäure) liefert ein schwerlösliches Nitroderivat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$, in weissen Nadelchen, die sich beim Erhitzen unter Schwärzung zersetzen. Während das α -Amidopyridin aus der vorher genannten Säure bei 56° schmilzt und bei 210° siedet, zeigt β -Amidopyridin (aus Nicotinsäureamid und Natriumhypobromit u. s. w.) den Schmp. 65° und den Sdp. 250° . (Vergl. auch Pollak, *diese Berichte* 28, Ref. 322). — Die α -Amidonicotinsäure wird durch Diazotiren u. s. w. in die α -Oxynicotinsäure von Weidel und Strache verwandelt, welche bei 255° schmilzt und dabei in CO_2 und α -Oxypyridin vom Schmp. 106° zerfällt.

Gabriel.

Partielle Synthese des Camphers und über die Constitution der Camphersäure und des Campherphorons, von J. Bredt und M. v. Rosenberg (*Lieb. Ann.* 289, 1—14). Wie J. Wislicenus durch Destillation des adipinsäuren Kalks Ketopenten (Oxypentamethylen) erhalten hat:

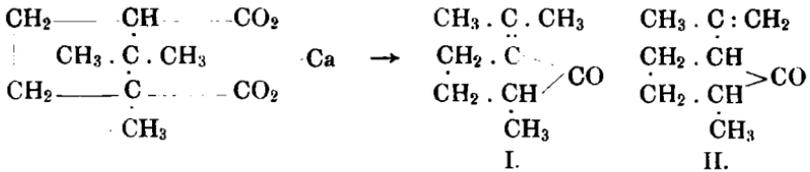


so haben Verff. auf gleichem Wege hydroxycamphocarbonsäuren (= homocamphersäuren) Kalk (aus Rechtscampher) in Rechtscampher übergeführt:



Das aus camphersäurem Kalk ebenfalls unter Austritt von CaCO_3 entstehende Campherphoron $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ steht jedoch zum Campher nicht in der einfachen Beziehung der Homologie, sondern ist eine unge-

sättigte Verbindung (vergl. Königs und Eppens, *diese Berichte* 25, 260; 26, 810) und besitzt eine der beiden folgenden Formeln (I oder II):



Das Campherphoron ist entgegen der üblichen Annahme nicht identisch mit dem sogen. Kalkphoron und Natriumphoron, welche aus Aceton durch Condensation mit Aetzkalk oder Natrium gewonnen werden; diese beiden letztgenannten Phorone sind nach Rübel identisch, siedeln bei 99° (16 mm Druck), liefern die Oxime C₉H₁₅NO in Nadeln vom Schmp. 76° und die Hydrazone in gelben, leicht zersetzlichen Nadeln vom Schmp. 68°, geben mit Chamäleon eine Keton-säure C₈H₁₄O₃ vom Sdp. 150° (15 mm Druck) und sind verschieden von dem Acetophoron (aus Aceton und Salzsäure). Gabriel.

Ueber die von Hrn. Tiemann angenommenen Constitutionsformeln für Campher und Campholensäure, von J. Brecht (*Lieb. Ann.* 289, 15—19). Verf. zeigt, dass der Uebergang von Campher-oxim in Campholennitril keine Veranlassung bietet, die von ihm (*diese Berichte* 26, 3055; vergl. auch das vorangehende Referat) aufgestellte Campherformel abzuändern, wie das von Tiemann (*ebend.* 28, 1087, 2168) geschehen. Die für Campholensäure resp. Isocamphoronsäure von den beiden Autoren aufgestellten Formeln sind nur durch die Schreibweise, nicht thatsächlich von einander verschieden. Gabriel.

Ueber die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit Formaldehyd, von M. Schulz und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 289, 20—34). Den wesentlichen Inhalt vorliegender Abhandlung haben Verff. bereits in *diesen Berichten* (27, 1892) mitgetheilt. Nachzutragen ist, dass die »Formacetale« jetzt Formale genannt werden, und dass neben dem festen, bei 72° schmelzenden, monoklinen Glycerin-formalbenzoat C₃H₅O₂ · CH₂ · C₇H₅O₂ ein flüssiges, bei 270—280° siedendes Isomeres beobachtet worden ist. Gabriel

Ueber das Pentaerythritdibenzal, von M. Apel und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 289, 34—35). Die genannte Verbindung C₃H₈O₄(C₇H₆)₂, Schmp. 160°, scheidet sich aus, wenn man 5 g Pentaerythrit in 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 2 Vol. Wasser) mit 10 g Benzaldehyd 1/2 Stunde lang schüttelt. Gabriel.

Ueber das Pentaglycol (CH₃)₂C(CH₂OH)₂, einen aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd synthetisch hergestellten zweiwerthigen Alkohol, von M. Apel und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 289, 36—46). Zu der vorläufigen Mittheilung der Verff. (*diese Berichte* 27,

1087) über den genannten Gegenstand sei Folgendes nachgetragen: Das Pentaglycol $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ wird durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Ameisensäure und Essigsäure oxydirt, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in das Jodhydrin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OJ}$ (Oel) verwandelt und durch Kochen mit Formaldehyd und Salzsäure in Pentaglycol-Formal $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{O}_2:\text{CH}_2$ vom Schmp. 126° übergeführt.

Gabriel.

Ueber den Anhydro-enea-heptid aus Formaldehyd und Aceton, von H. Apel und B. Tollens (*Lieb. Ann.* 289, 46—51). Siehe *diese Berichte* 27, 1089.

Gabriel.

Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen. I., von P. Petrenko-Kritschenko, L. Pissarschewsky und M. Herschkowitsch (*Lieb. Ann.* 289, 52—58). Acetondicarbonsäureester reagirt mit Phosphorpentachlorid nach von Pechmann (*diese Berichte* 20, 143) in der für Ketonensäuren üblichen Weise unter Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Verff. haben, um den Einfluss von Zahl und Natur der Substituenten auf den Verlauf der Ketonreaction kennen zu lernen, das Verhalten der substituirten Acetondicarbonsäureester studirt. Es ergab sich, dass Monoäthyl- und Monomethylacetondicarbonester mit Phosphorpentachlorid schon in der Kälte, dass die Diäthyl- und Dimethylproducte ebenfalls leicht, dass anscheinend auch das Trimethylproduct, dass dagegen der triäthylirte, tetramethylirte¹⁾, tetraäthylirte und dibenzylirte Acetondicarbonsäureester mit Phosphorpentachlorid nicht reagiren. Somit wirkt ausser dem Grade der Substitution auch die Grösse des Substituenten hemmend auf die Aeusserung der typischen Ketonreaction. Die Versuche sind, da die genannten alkylirten Ester sich sehr schwer völlig trennen lassen, mit analysirten Fractionen, die ein Gemisch darstellten, ausgeführt und der Verlauf der Reaction durch Bestimmung des Chlorgehaltes des Productes ermittelt worden. Als ein aus einem Gemenge von Di- und Trimethylacetondicarbonester gewonnenes Chlorproduct mit alkoholischem Kali verseift wurde, ergaben sich eine bei 135° unter Zersetzung schmelzende Säure und Dimethylmalonsäure, welche bei 186° unter Abspaltung von Kohlen säure zerfällt (vgl. d. folg. Ref.).

Gabriel.

Ueber die Wirkung der Substitution auf den Gang der Ketonreactionen. II., von P. Petrenko-Kritschenko und S. Ephrussi (*Lieb. Ann.* 289, 58—61). Während zur Verhinderung der Reaction des Phosphorpentachlorids auf substituirte Acetondicarbonester 3 oder 4 Radicale nöthig sind (vergl. d. vorangeh. Ref.), genügen nach der vorliegenden Untersuchung 2 Radicale an den 2 dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen, um die Reaction des

¹⁾ Tetramethylacetondicarbonsäureester siedet bei $146\text{—}152^\circ$ (25 mm).

Phenylhydrazins zu verhindern. Die Versuche sind mit Mono- und Diäthyl- und Mono- und Dimethylacetondicarbonester ausgeführt worden. Dabei wurde aus dem Monomethylproduct (1 Mol.) und Phenylhydrazin (1 Mol.) unter Abspaltung von je 1 Mol. Wasser und Alkohol eine Verbindung $C_{14}H_{16}O_3N_2$ in glänzenden Tafeln vom Schmp. 129 bis 130° erhalten, welche sich zu einer Säure $C_{12}H_{12}O_3N_2$ verseifen liess, die bei $168-169^\circ$ schmolz und dabei in Kohlensäure und Aethyl- (oder Dimethyl-?)phenylpyrazolon zerfiel.

Gabriel.

Ueber Triresorcin, von O. Hesse (*Lieb. Ann.* 289, 61—70). 4 g Resorcin, 4—6 ccm Eisessig und 4 ccm rauchende Salzsäure werden im Rohr 72 Stunden lang auf 85° erhitzt, aus dem von Krystallen durchsetzten Rohrinhalt die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und die Krystallmasse, d. i. salzsaures Triresorcin, $(HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH)HCl + H_2O$, mit Eisessig, dann mit Aether ausgewaschen. Das Salz bildet glatte Prismen, verliert bei 120° das Wasser, erscheint im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten feurig-roth, löst sich leicht in siedendem Aethyl- und Methylalkohol, giebt mit Alkalien eine gelbrothe resp. im reflectirten Licht grüne Lösung, die beim Verdünnen sehr stark grün uorescirt; diese Fluorescenz zeigt sich besonders stark, wenn die Verbindung mit Wasser in Berührung kommt. Durch längeres Kochen mit Wasser giebt sie schliesslich eine tiefbraune Lösung, aus der beim Erkalten Triresorcin, $C_{18}H_{14}O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, auskrystallisirt. Dies bildet kurze, im durchfallenden Lichte gelbe, im reflectirten bläulich-dunkelrothe, metallglänzende Prismen, löst sich in den üblichen (kalten) Mitteln wenig, aber mit intensiv grüner Fluorescenz, wird bei 130° wasserfrei, zersetzt sich ohne vorangehende Schmelzung bei hoher Temperatur, liefert ein Bromhydrat $(C_{18}H_{14}O_4)_4 \cdot 5HBr$, in gelben Prismen, die im reflectirten Licht metallglänzend, pürsichblüthfarben erscheinen und giebt mit Essigsäureanhydrid bei 85° ein Diacetylproduct, $C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$ in braunrothen, grünlich metallglänzenden Blättchen vom Schmp. $260-270^\circ$ (unter Zerfall). Wird die heisse Lösung des Triresorcins mit wenig Brom vermischt, so fällt das Bromhydrat des Bromtriresorcins, $C_{18}H_{13}BrO_4 \cdot HBr + H_2O$ in bräunlichen, metallglänzenden Schüppchen [A] aus, aus welchen sich durch Wasser das freie Bromtriresorcin als braunes, krystallinisches Pulver ausscheidet, das sich in siedendem Wasser spärlich, aber mit intensiv grüner Fluorescenz löst. [A] löst sich in der Eisessigmutterlauge beim Kochen und weiteren Bromzusatz wieder auf und nun scheidet sich eine geringe Menge einer Verbindung $C_{18}H_{10}Br_4O_4 \cdot (HBr)_3$ [B] als dunkelbraunes, krystallinisches, metallglänzendes Pulver ab, welches sich in heissem Wasser mit blauvioletter, in Natron und Ammoniak mit purpurvioletter Farbe löst, an kochendes Wasser 3 HBr und die restlichen 2 HBr beim Lösen in

Natronhydrat, -carbonat oder -bicarbonat abgiebt; das aus der Natriumbicarbonatlösung mit Salpetersäure gefällte, in Eisessig gelöste und durch Eingiessen dieser Lösung wieder abgeschiedene Tetrabromtriorescin, $C_{18}H_{10}Br_4O_4$, bildet nach dem Trocknen röthlich-schwarze, metallisch grün schimmernde Brocken und löst sich spärlich und mit blauvioletter Farbe in kochendem Wasser. Die Mutterlauge von [B] liefert in Wasser gegossen eine rothe Fällung von Heptabromtriorescin, $C_{18}H_7Br_7O_4 + 2H_2O$, welche getrocknet carmoisinrothe, bläulich schillernde Brocken darstellt, sich nicht in Wasser löst, von Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig mit dunkel gelbrother, von Ammoniak und fixem wie kohlen-saurem Alkali mit blauvioletter Farbe aufgenommen wird. Neben dem Triorescin tritt ein Product auf, welches aus den Mutterlaugen (s. oben) durch Wasser als rothbraunes Harz gefällt wird und, soweit dies beurtheilt werden konnte, die Eigenschaften des Tetrarorescins von Barth und Weidel und des Acetfluoresceins von Nencki und Lieber besitzt. Gabriel.

Zur Kenntniss der organischen Metallverbindungen, von E. Beckmann und G. Schliebs (*Lieb. Ann.* 289, 71 — 90). Beckmann und Paul (*diese Berichte* 25, Ref. 15) hatten gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Aldehyde und Ketone zwar stets 1 Na auf 1 CO gebunden wird, dass dabei aber nicht immer die Natriumverbindung des einfachen Moleküls entsteht, sondern auch mehrere Moleküle bei der Reaction sich zusammenlagern können; ferner war betont worden, dass die aufgestellten Formeln der Natriumverbindungen die kleinstmögliche, aber vielleicht nicht die wirkliche Molekulargrösse ausdrücken.

Zur Ermittlung der Molekulargrösse derartiger Verbindungen haben sich Beckmann und Schliebs nunmehr der Siedemethode bedient; dabei wurden wegen ihrer Empfindlichkeit die Metallverbindungen nicht als solche verwendet; vielmehr verfuhr man verff. folgendermaassen: In dem mit dem Lösungsmittel beschickten Siedeapparat wurde Kalium oder Natrium als Band oder Draht eingeführt, alsdann der Siedepunkt festgestellt, wobei bis zur Constanz der Temperatur soviel Zeit ($\frac{3}{4}$ — 1 Stunde) verfloss, dass zweifellos alle Luft und Feuchtigkeit aus dem Apparat entfernt war; nun führte man die Substanz ein und bestimmte die Siedetemperatur, nachdem sie constant geworden, was meist nach $\frac{3}{4}$ — 1, zuweilen erst nach $1\frac{1}{2}$ Stunden eintrat; die Schlusstemperatur vermindert um die Siedetemperatur des Lösungsmittels giebt die Siedepunktserhöhung des Metallderivats und somit wie üblich dessen Molekulargewicht. Aus den Versuchen ergiebt sich Folgendes: 1. Die K- und Na-Verbindungen von Kampher, Menthon, Desoxybenzoïn und Acetophenon zeigen in Aether- oder Benzollösung 3 — 4 Mal grösseres Molekulargewicht, als den einfachen Molekülen entspricht; die beobachteten Werthe stimmen nicht genau

auf bestimmte chemische Formeln, sondern variiren etwas mit dem Lösungsmittel: Wahrscheinlich halten sich Associationskraft der Natriumverbindung und Dissociationskraft des Lösungsmittels gerade das Gleichgewicht. 2. Dass thatsächlich Lösung der besprochenen Verbindungen stattgefunden hat, folgt aus den Siedepunktserhöhungen der Lösungen von Natrium in Campher und Menthon; man kommt hier auf bimolekulare Formeln für die Natriumverbindungen, wie sie von Beckmann und Paul (l. c.) bei analogen Körpern als die kleinstmöglichen bezeichnet worden sind. 3. Die durch Natrium in Menthol bewirkte Siedepunktserhöhung deutet auf bimolekulares Natriummentholat; Natrium in Aethylalkohol, Isopropylalkohol, Dimethyläthylalkohol, Phenol etc. giebt dagegen monomolekulare Alkoholate. 4. Natriumacetessigester und Natriummalonester sind in Alkohol monomolekular. 5. Natrium entwickelt in ätherischer Lösung aus Acetessig- und Malonester die äquivalente Wasserstoffmenge vollständig, aus Aceton (in Aether) nur zum geringen Theil (vergl. dagegen Freer, *diese Berichte* 24, Ref. 661).

Gabriel.

Zur Kenntniss der Chinazin- und Oxazinfarbstoffe, von R. Möhlau und K. Uhlmann (*Lieb. Ann.* 289, 90—130). (Fortsetzung der Arbeiten in *diesen Berichten* 16, 2843; 18, 2913; 25, 1055).

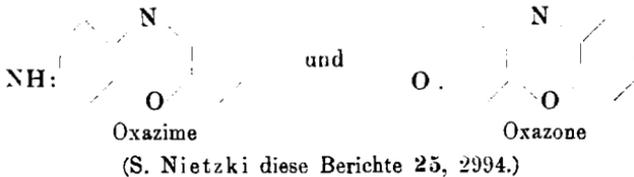
I. *Chinazinfarbstoffe*. Unter diesem Namen werden Indamine und Indophenole zusammengefasst, welche man im Anschluss an Nietzki's Nomenclatur (*diese Berichte* 25, 2994) Azime resp. Azone nennen kann: So ist z. B. das Indamin, $\text{NH} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{Diphenazim}$, das Indophenol, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{Diphenazon}$ etc. Zur Darstellung der folgenden Azone diente Dibromchinonchlorid vom Schmp. 78° , welches aus Dibrom-*p*-nitrophenol, $\text{OH} : \text{Br} : \text{NO}_2 : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 6$ vom Schmp. 141° bereitet wurde, das durch Bromiren von *p*-Nitrophenol in gekühlter eisessigsaurer Lösung hergestellt war und sich zu Dibromamidophenol (Schmp. $191.5 - 192.5^\circ$) reduciren liess.

A. Basische Azone. Dimethylamidodibromdiphenazon, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, scheidet sich, wenn man eine bei 30° gesättigte alkoholische Lösung des genannten Chlorimids (20 g) mit Dimethylanilin (16.5) einen Tag stehen lässt, in grünen Krystallsäulen aus, die im durchfallenden Lichte blau erscheinen und durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure in Ammoniak, Dimethylamin, Dibrom-*p*-amidophenol, Dibromchinon und Chinon resp. (Hydrochinon) gespalten werden.

B. Phenolartige Azone. 1. Natriumsalz des *o*-Oxycarbonsäuredibromdiphenazons, $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{ONa})\text{CO}_2\text{Na}$, scheidet sich in grünschillernden Blättchen ab, wenn 15 g Dibromchinonchlorid in 300 ccm Aether mit 135 ccm einer Lösung, welche in 100 ccm 5 g Salicylsäure und 4.4 g Natron enthält, vermischt und geschüttelt wird. Das Salz löst sich in Wasser und Al-

kohol mit blauer Farbe und liefert bei der Reduction mit Traubenzucker in alkalischer Lösung und nachherigem Ansäuern mit Schwefligsäure die Leukobase, $C_{13}H_9Br_2NO_4$, welche aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 209° (unter Zerf.) anschießt. 2. Natriumsalz des Oxynaphtodibromdiphenazons, $O : C_6 H_2 Br_2 : N . C_{10} H_6 . ONa$, entsteht analog dem Vorigen aus α -Naphtol etc., bildet grünschillernde Blättchen, löst sich in Wasser mit blauer Farbe, liefert mit Essigsäure das freie Phenazon, $C_{16}H_9Br_2NO_2$, als krystallinische Fällung vom Zersetzungspunkt ca. 201° , zerfällt durch Erwärmen mit Mineralsäuren, theils in Dibromamidophenol und 1.4-Naphtochinon, theils in Dibromchinon und 1.4-Amidonaphtol und wird durch Traubenzucker und Natronlauge zur Leucoverbindung, $C_{16}H_{11}Br_2NO_2$, reducirt, welche in weissen Blättchen vom Zersetzungspunkt ca. 152° ausfällt, wenn die heisse alkalische Lösung mit Schwefligsäure behandelt, dann verdünnt, filtrirt und schliesslich erkalten gelassen wird.

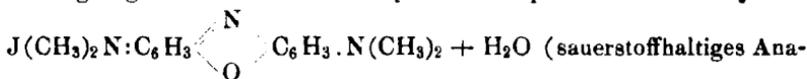
II. Oxazinfarbstoffe; zu dieser Klasse gehören die den Azimen (Indaminen) und Azonen (Indophenolen) entsprechenden



A. Oxazime. 1.-Dimethylamidophenonaphtoxazimchlorhydrat (Methylnilblau) $NH : C_{10}H_5 : \begin{matrix} N \\ \diagdown \\ C_6H_3.N(CH_3)_2, HCl \\ O \end{matrix}$

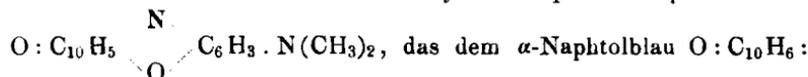
wird erhalten, wenn in eine siedende 10—15 procentige Lösung von 10 g salzsaurem α -Naphtylamin in Eisessig, der mit 20 pCt. Wasser verdünnt ist, allmählich 17 g salzsaures Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol gefügt werden; der Farbstoff scheidet sich sofort oder nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen in grünlänzenden, blau durchscheinenden Spiessen aus; die durch Alkali abgeschiedene freie Base $C_{18}H_{15}N_3O . H_2O$ bildet rothbraune Nadeln, wird bei 130° wasserfrei, giebt mit Alkohol eine orangerothe, ziegelroth fluorescirende Lösung und wird durch Zink und Salzsäure reducirt unter Bildung des Zinksalzes des Dimethyldiamidonaphtphenoxazims (weisse, grünstichige Nadeln). 2. Diäthylamidophenonaphtoxazimchlorhydrat (Aethylnilblau) $C_{20}H_{20}N_3OCl$ entsteht analog der Dimethylverbindung, bildet grünlänzende, blau durchscheinende Nadeln, liefert mit Alkali die freie Base, welche anscheinend ebenfalls Wasser enthält, es aber schon im Vacuum verliert, und mit Alkohol eine blaurothe, ziegelroth fluorescirende

Lösung ergibt. 3. Tetramethylamidodiphenoxaziniumjodid



logon des Methylenblaus). Man bereitet zunächst eine Lösung des entsprechenden Chlorids, indem man in eine siedende Lösung von 13.7 g Dimethyl-*m*-amidophenol in 150 g Eisessig allmählich 20.2 g salzsaures Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol einträgt, die Lösung kocht, bis die blaue Nüance unverändert bleibt, dann mit der 20—25fachen Wassermenge verdünnt, mit Soda neutralisirt und filtrirt. Die blaue Lösung wird mit soviel Salzsäure (durch besonderen Versuch zu ermitteln) versetzt, als nöthig ist, um die zur Verwandlung des Chlorids in Jodid nöthige Menge Jodwasserstoff aus Jodkalium freizumachen, dann fügt man zur siedenden Lösung concentrirte Jodkaliumlösung, worauf sich das Jodid in blauen, grünschimmernden Nadeln abscheidet; es löst sich in Wasser etc. mit blauer Farbe und braunrother Fluorescenz. 4. Tetraäthylamidodiphenoxaziniumjodid $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OJ}$ ähnelt in Darstellung und Verhalten der Methylverbindung.

B. Oxazone. 1. Dimethylamidophenonaphtoxazon



$\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ entsprechende Glied der Oxazonreihe, bildet sich beim allmählichen Eintragen von 40 g salzsaurem Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol in eine siedende Lösung von 20 g α -Naphtol in 200 g Eisessig; die aus dem abgeschiedenen Krystallbrei durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Pyridin in grünglänzenden, bläulich-roth durchscheinenden Säulen vom Schmp. 244°, löst sich in Alkohol mit kirschrother Farbe und zinnberrother Fluorescenz und bildet blaue, mit Wasser dissociirende Salze ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ in blauen Nadeln durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Base erhältlich). 2. Diäthylamidophenonaphtoxazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ wird analog dem vorigen aus Nitrosodiäthyl-*m*-amidophenol gewonnen und schießt aus Pyridin in grünschillernden, braunroth durchscheinenden Säulen vom Schmp. 205° an. Der Abhandlung ist eine Tabelle angehängt, in welcher die Absorptionsspectra der beschriebenen und einiger ihnen verwandter, schon früher bekannter Farbstoffe aufgezeichnet sind.

Gabriel.

Ueber die Hydrazone des Fluorenonis und seiner Substitutionsproducte, von G. Goldschmiedt und F. Schranzhofer I. Mitthlg. (*Monatsh. Chem.* 16, 807—827.) Da die Ellagsäure, obgleich ein Diphenylenketonderivat, kein Hydrazon liefert, haben Verf. geprüft, ob und ev. welche Abkömmlinge des Fluorenonis (Di-

o-diphenylenketons) Hydrazone liefern, und inwieweit Natur und Stellung der Substituenten die Hydrazonbildung beeinflussen. Fluorenonydrazon, $C_{19}H_{14}N_2$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 151—151.5°. Chlorfluorenon (gelbe Nadeln vom Schmp. 115°), welches man beim Chloriren von Fluorenon in Chloroform unter Zusatz von etwas Jod neben β -Dichlorfluorenon (gelbe Nadeln vom Schmp. 188—189°) erhält, liefert ein Hydrazon $C_{19}H_{13}N_2Cl$ in hellgelben Nadeln vom Schmp. 139—141°; aus der Dichlorverbindung bildet sich ein Hydrazon, $C_{19}H_{12}N_2Cl_2$ in gelben Nadeln vom Schmp. 185—186°; β -Dibromfluorenon vom Schmp. 198—199° (*diese Berichte* 12, 1081), welches sich bequem aus Diphenylenketon und Brom bereiten lässt und in kleiner Menge bei der Destillation der Dibromdiphensäure mit Kalk (*diese Berichte* 19, 3149) entsteht, liefert ein Hydrazon in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 190°. Das angebliche α -Dibromfluorenon vom Schmelzpunkt 142—143° (*diese Berichte* 12, 1081) erwies sich als ein Gemisch (oder Verbindung?) von 1 Mol. β -Dibromfluorenon und 2 Mol. Dibromfluoren. Bei der Darstellung von Mono- und Dibromdiphensäuren, vom Schmp. 236—237° resp. 245—246° aus Brom und Diphensäure (Claus und Erler, *diese Berichte* 19, 4149) erhält man als Nebenproduct gelbes δ -Dibromfluorenon vom Schmp. 262°, welches ein Hydrazon in gelben Nadeln vom Schmp. 252° (unter Zerfall) liefert. Aus Nitrofluorenon vom Schmp. 220° erhält man ein ziegelrothes Hydrazon vom Schmp. 210—214° (unter Zerfall), aus dem α -Dinitrofluorenon vom Schmp. 290° ein Hydrazon, $C_{19}H_{12}N_4O_4$ in rothen Nadeln vom Schmp. 257—258° (unt. Zerf.). β -Dinitrofluorenon, gelbe in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 220°, welches neben der α -Verbindung beim Nitriren des Fluorenons mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht, giebt ein Hydrazon in kupferrothen Nadelchen vom Schmp. 227—228° (unter Zerfall).

Gabriel.

Ueber Papaveraloxim, von R. Hirsch (*Monatsh. Chem.* 16, 828—848). Das genannte Oxim (*diese Berichte* 19, Ref. 759) existirt anscheinend in zwei stereomeren Formen, nämlich vom Schmp. 232 bis 235° und 253—254°, von denen letztere die stabile ist. Löst man das Oxim in warmer Salzsäure, so scheiden sich je nach den Versuchsbedingungen gelbe oder weisse Chlorhydrate aus: so erhält man aus concentrirten Lösungen (1 Oxim : 10 Säure) bei sofortigem Abkühlen gelbe Nadeln (A) und einen Syrup, der beim Verreiben mit den Krystallen ebenfalls krystallinisch wird; dagegen scheidet sich aus schwächeren Lösungen meist ein weisses Chlorhydrat (B) in mikroskopischen rhombischen Prismen aus. Wird die salzsaure Lösung jedoch längere Zeit erwärmt, sodass ein Theil der Säure verdampft, so krystallisiren beim Erkalten allmählich quadratische gelbe Tafeln (C) aus. Kocht man endlich die Lösung am Rückflusskühler

längere Zeit, so schiessen beim Erkalten andere gelbe Krystalle (D) an. Die gelbe Substanz (A) geht bei Anwesenheit der Substanz (B) beim Trocknen oder wenn man sie in der Mutterlauge mit einem Glasstabe durchrührt, in (B) über; bei Abwesenheit von (B) geht trocknes, gelbes (A) nach einigen Tagen unter Beibehaltung der Krystallform unvollständig in (B) über. Durch Einimpfen von (A) resp. (B) in eine salzsaure Lösung des Oxims kann man beliebig weitere Mengen von (A) resp. (B) erzielen. Die 4 Chlorhydrate A, B, C und D verlieren schon im Vacuum Wasser und etwas Salzsäure, hinterlassen bei 110° Oximhydrochloride, $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$, welche unscharf zwischen $181-200^{\circ}$ schmelzen und zeigen folgende Eigenschaften: (A) schmilzt bei $80-86^{\circ}$, entwickelt bei 109° Gas, erstarrt dann wieder, um bei $210-230^{\circ}$ unter Zerfall zu schmelzen, hat die Formel $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot 2 HCl + 12 H_2O$; da Papaveraldinchlorhydrat schon bei 110° die Salzsäure völlig verliert, dürfte der weisse Rückstand $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$, wie folgt, zu formuliren sein: $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C \cdot C_9H_4N(OCH_3)_2$. (C) schmilzt bei 95° , entwickelt

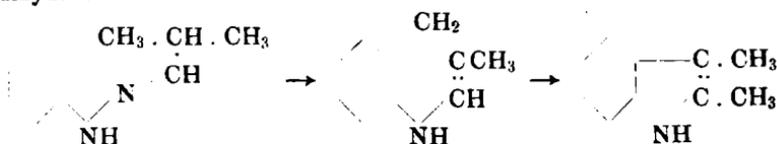
$N \cdot OH \cdot HCl$

bei 110° Gas, wird dabei gelb, zersetzt sich bei 210° , hat die Formel $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot 2 HCl + 4 H_2O$ und hinterlässt bei 110° einen gelben Trockenrückstand, $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$, vom Schmp. 170° . (D) hat die Formel $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl + 3 H_2O$ und hinterlässt bei 110° einen überwiegend gelben Rückstand, $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$. (B) sintert bei 90° , schmilzt bei $220-225^{\circ}$ unter Gasentwicklung und Gelbfärbung, hat die Formel $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl + 10 H_2O$ und giebt einen gelblich-weissen Rückstand, $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$, vom Schmp. $185-187^{\circ}$. Bei dem Versuch einer Configurationsbestimmung des Papaveraldoxims vom Schmp. 235° durch Umlagerung mit Phosphorpentachlorid (*diese Berichte* 24, 13) wurde eine orangerothe Substanz, $C_{20}H_{20}N_2O_5 \cdot HCl$, erhalten, welche bei 170° hellgelb, bei 215° weiss wurde, bei 238° unter Zerfall schmolz. aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 244° (unter Zerfall) anschoss und mit Natronlauge einen gelben Körper, $C_{20}H_{20}N_2O_5$, vom Schmp. 170° ergab; letzterer lieferte bei der Spaltung mit Salzsäure als fassbares Product lediglich geringe Mengen Brenzcatechin, sodass ein sicherer Schluss auf die Constitution des Umlagerungsproductes nicht zu ziehen war. — Durch Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer stets schwach essigsauer erhaltener Lösung wird Papaveraldoxim zu Papaveraldylamin, $C_{20}H_{22}N_2O_4$, reducirt, welches aus Aether als gelbbraunes, vanilleähnlich riechendes Oel hinterbleibt, zu einer bei $80-85^{\circ}$ unter Schäumen schmelzenden Masse erstarrt und ein gelblich-weisses, voluminöses Salz, $C_{20}H_{22}N_2O_4 \cdot HCl$, liefert.

Gabriel.

Ueber eine neue aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnene Base, von K. Brunner (*Monatsh. Chem.* 16, 849—865).

Da die Bildung des Pr-2.3-Dimethylindols aus dem Isobutylidenhydrazin durch Annahme einer intermediären Entstehung eines Methyl-dihydrochinolins erklärt worden ist:



(vergl. diese Berichte 28, Ref. 457), so hat Verf. versucht, die Reaction, welche in der Chlorzinkschmelze sofort zum Indol führt, weniger energisch durchzuführen, um eventuell zum Zwischenproduct zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden zu einer Lösung von 75 g Chlorzink in 50 ccm Alkohol 25 g Isobutylidenphenylhydrazin gegeben, die Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die erkaltete zähe, gelbrothe Masse unter Zusatz von Eis mit einem Gemisch von 30 ccm Salzsäure ($d = 1.10$) und der vierfachen Menge Wasser versetzt, worauf sich das Zinkdoppelsalz einer mit dem Dimethylindol isomeren Base, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_2\text{ZnCl}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ausschied. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in blassgelben sechsseitigen Blättchen vom Schmp. $170-172^\circ$. Wird das Salz mit verdünnter Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht ein Theil der Base unter Verbreitung eines thymolartigen, stechenden Geruches ölförmig mit den Wasserdämpfen, während der Rest in ein polymeres krystallinisches Product übergeht. Letzteres wird abfiltrirt, getrocknet, zur Befreiung von Zinkoxyd in Aether gelöst und durch Umkrystallisiren aus Benzol in monoklinen Blättchen von der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_3$ gewonnen; sie schmelzen zwischen $205-215^\circ$ oder, (wenn man sie kräftig verreibt und dann einen Tag lang im Vacuum stehen lässt) scharf bei $215-216^\circ$, zeigen nach 6stündigem Erwärmen im Trockenschrank den Schmp. $140-141^\circ$ und weisen auch nach längerem Digeriren mit einem Lösungsmittel einen niedrigeren und unregelmässigen Schmelzpunkt auf. Ebenso wie das Zinksalz giebt die salzsaure verdünnte Lösung der Base beim Erhitzen den Geruch des Dimethylindols. Aus der Base erhält man (in ätherischer Lösung) ein Pikrat $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ in hellgelben rhombischen Blättchen vom Schmp. 135.5° . Aus der Lösung des Zinksalzes fällt Bromwasser ein Bromproduct $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{ON}$, welches aus Alkohol in gelben Krystallkörnern vom Schmp. $180-181^\circ$ anschießt. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der Base, $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_3$ entsteht eine mit Dampf flüchtige Base in Nadeln vom Schmp. 79° : die Analyse ihres Platinsalzes (gelbrothe, bei 205° unter Zerfall schmelzende Säulen) lässt es unentschieden, ob sie die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ besitzt. Ein polymeres Methyl-dihydrochinolin (s. oben)

scheint in der Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ nicht vorzuliegen, da es nicht gelang, sie in ein Chinolin- oder Tetrahydrochinolinderivat zu verwandeln.

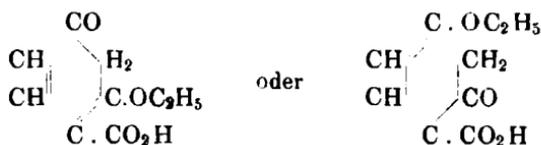
Gabriel.

Chemische Untersuchung der Samen von *Nephelium lappaceum* und des darin enthaltenen Fettes, von M. Baczewski (*Monatsh. Chem.* 16, 866—880). Die Samen enthalten im Durchschnitt: Wasser 5.87, Fett (Petrolätherauszug) 35.07, in Aether lösliches Nichtfett (Differenz von Petroläther- und Aetherextract) 3.00, Asche 1.95, Eiweiss 8.89, Rohfaser 6.90, Stärke 25.63, Zucker 1.25 pCt. Die Untersuchung des Fettes ergab folgende Werthe: Schmp. $42-46^{\circ}$, Erstarrungspunkt $38-39^{\circ}$, Dichte 0.9236, Säurezahl 42.9, Verseifungszahl 193.8, Reichert-Meissl'sche Zahl 2.2, Jodzahl 39.4; in 100 Th. Fett sind Oelsäure 43.8; Hehner'sche Zahl 92.00, Acetylverseifungszahl des Fettes 204.6, Acetylzahl 10.3, Schmp. der Fettsäuren $58-61^{\circ}$, Erstarrungspunkt derselben 57° , Verseifungszahl derselben 186.4, mittleres Mol.-Gew. derselben 300.9, Jodzahl derselben 41.00, Theile Oelsäure in 100 Th. derselben 45.52, Acetylzahl der Fettsäuren 186.4, Acetylverseifungszahl derselben 199.0, Acetylzahl derselben 12.6. Ausser der Oelsäure ist Arachinsäure als Hauptbestandtheil in den Fettsäuren und ausserdem sehr wenig Stearinsäure nachgewiesen worden. (Vergl. Oudemans *Journ. prakt. Chem.* 99, 418).

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf β -resorcylsaures Kalium, von G. Gregor (*Monatsh. Chem.* 16, 881—892). 40 g Resorcylsäure und 90 g Aetzkali wurden in Alkohol mit 250 g Jodäthyl allmählich versetzt, 3—4 Stunden lang bis zur Neutralität gekocht und dann nochmals mit 90 g Kali und 250 g Jodäthyl bis zur Neutralität erwärmt. Dann wurde der Alkohol verjagt, die angesäuerte Lösung mit Aether erschöpft, das in Aether übergegangene mit alkoholischem Kali verseift und die Lösung nach Verjagen des Alkohols zunächst in schwach alkalischem (I), alsdann in angesäuertem (II) Zustande mit Aether ausgezogen. Das in Kali unlösliche Product (I) bestand aus feinen Nadeln vom Schmp. 54° ($C = 45.87$, $H = 6.86$, $O C_2H_5 = 41.87$, 42.01) und einem Oel vom Sdp. $230-240^{\circ}$, welches theilweise den Sdp. des Diäthylresorcins (233°) und dessen Farbreaction zeigte, aber eine zu niedrige Aethoxylzahl lieferte; immerhin scheinen die neutralen Körper aus äthylirten Resorcinen zu bestehen. Aus dem kalilöslichen Product (II) wurde Aethyl- β -resorcylsäure $C_7H_5O_3 \cdot OC_2H_5$ isolirt (30 g), welche aus Benzol in Nadelchen anschießt, bei 154° unter Kohlensäureabgabe schmilzt, mit Eisenchloridlösung rosenroth, allmählich violett wird und die Salze $C_9H_9NaO_4 + H_2O$ (Schuppen), $[C_9H_9O_4]_2Ba + ? \frac{1}{2} H_2O$ (Nadeln), $C_9H_9O_4Ag + 10 aq$, $[C_9H_9O_4]_2Pb + 8 aq$ liefert. Verf. trägt Bedenken, der Säure die Constitution $C_6H_3(O C_2H_5)(OH)(CO_2H)$ zuzu-

schreiben, weil ihr Ester noch eine intacte Hydroxylgruppe besitzen, und daher bei Anwesenheit von Alkali sich nicht mit Aether ausschütteln lassen müsste, während das Gegentheil der Fall ist; er schlägt deshalb die Formel

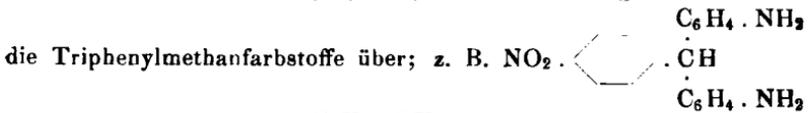


vor. — In einem Nachwort bemerkt R. Přibram, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt worden ist, dass die vorliegende Untersuchung bereits vor dem Erscheinen der Abhandlung von v. Kostanecki und Tambor (*diese Berichte* 28, 2302), die denselben Gegenstand berührt, der Wiener Akademie eingereicht worden ist, und dass einige von v. K. und T. angeführten Einzelheiten von anderer Seite bereits früher (Wechsler, *diese Berichte* 27, Ref. 627, Gregor, ebenda 748) beobachtet worden sind. Gabriel.

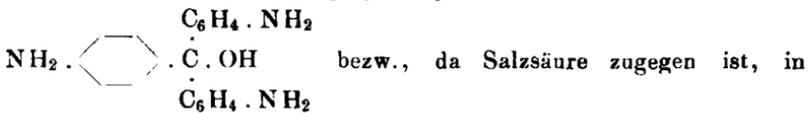
Ueber das *p*-Aethoxychinolin, von C. Grimaux (*Compt. rend.* 121, 749—751). Aus *p*-Phenetidin wurde nach der Skraup'schen Methode das *p*-Aethoxychinolin hergestellt. Dasselbe stellt eine bei 290—292° siedende Flüssigkeit dar und liefert schön krystallisierende Salze, deren Lösung ähnlich fluorescirt wie die Lösungen der Chininsalze. Durch Salpeter- Schwefelsäure wird eine Mononitroverbindung erhalten, deren Schmp. bei 110° liegt. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und bildet ein in kaltem Wasser unlösliches Nitrat, das man zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure benutzen kann; denn die geringsten Mengen der letzteren rufen in der verdünnten, schwefelsauren Lösung der Nitrobase eine Fällung hervor. Durch Reduction der Nitroverbindung wird das Amidoäthoxychinolin in Form schwefelgelber Krystalle vom Schmp. 110° erhalten. Das *p*-Aethoxychinolin besitzt nicht die therapeutischen Eigenschaften, die man von ihm erwartet hatte. Täuber.

Einwirkung von Phenol auf Quecksilberjodür, von M. François (*Compt. rend.* 121, 768—770). Das Phenol zeigt dem Quecksilberjodür gegenüber ein gleiches Verhalten wie das Anilin (s. *diese Berichte* 28, Ref. 775). Erhitzt man Phenol mit Quecksilberjodür, so zersetzt sich letzteres in Quecksilberjodid, welches von dem Phenol gelöst wird, und in metallisches Quecksilber. Ist das Phenol in grossem Ueberschuss vorhanden, so ist die Umsetzung vollständig, im anderen Falle bleibt ein Theil des Jodürs unverändert. Die Lösung enthält dann 2.75 pCt. Jodid. Lässt man umgekehrt metallisches Quecksilber auf eine mehr als 2.75 procentige Lösung von Quecksilberjodid in Phenol einwirken, so bildet sich Quecksilberjodür,

Phenylhydroxylamins umwandeln. Die letzteren erleiden, trotzdem die *p*-Stellung zu dem den Hydroxylaminrest tragenden Kohlenstoffatom besetzt ist, durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure eine analoge Umlagerung wie das Phenylhydroxylamin selbst und gehen hierbei in



liefert $\text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ und letzteres lagert sich um in



p-Fuchsin. Bei dem Studium dieser Reaction ist noch die Beobachtung gemacht worden, dass der Farbstoff, welcher durch Substitution beider Wasserstoffatome ein und derselben Amidogruppe des Fuchsins durch Alkyle entsteht, blauer ist als derjenige isomere Farbstoff, welcher dieselben beiden Alkyle auf zwei Amidogruppen vertheilt enthält.

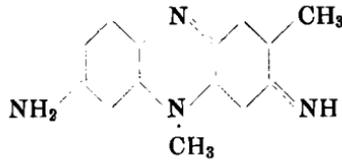
Täuber.

Ueber eine Art der Zersetzung einiger organischer Amide und Imide, von O. de Coninck (*Compt. rend.* 121, 893—894). Die bekannte Hydrochloridreaction, nach welcher Harnstoff und Harnsäure unter Freimachung des Stickstoffs zerlegt werden, ist bei einer Anzahl einfacher Amide und Imide studirt worden; es wurden untersucht: Formamid, Acetamid, Propionamid, Butyramid, Oxamid, Succinamid, Succinimid, Glycocoll, Hippursäure, Alanin, Asparagin. Ueberall fand die Stickstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur oder doch in gelinder Wärme statt, nur bei der Hippursäure war starkes Erhitzen erforderlich.

Täuber.

Ueber einige neue Safranine, von G. F. Jaubert (*Compt. rend.* 121, 947—948). Verf., welcher ein Anhänger der Anschauung ist, dass die Safranine symmetrische Constitution besitzen, hat mit Erfolg die Darstellung einiger Safranine versucht, welche am Azinstickstoff nicht einen aromatischen, sondern einen aliphatischen Rest gebunden enthalten. Die Darstellung des die Methylgruppe enthaltenden »Methosafranins« durch gemeinsame Oxydation von *p*-Phenylendiamin und Monomethyl-*m*-phenylendiamin ist nicht gelungen, weil das *p*-Phenylendiamin in die Parastelle zur substituirten Amidogruppe eingreift und somit nur monomethylirtes Phenylroth gebildet wird. Wendet man aber an Stelle des Monomethyl-*m*-phenylendiamins, das Monomethyl-*m*-tolylendiamin an, in welchem die Parastelle zur

Methylamidogruppe durch die Methylgruppe besetzt ist, so entsteht in guter Ausbeute das Methylmethosafranin, dem folgende Formel zugeschrieben wird:



Das Product färbt Ponceautöne und besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Safranine. Das »Aetho-2-tolusafranin«, das nächst höhere Homologe, wird in analoger Weise erhalten. Aus Nitrosophenol und Monoäthyl-*m*-amidophenol wurde »Aethosafranin«, aus Nitrosophenol und *m*-Oxyphenyl- α - und β -Naphtylamin die beiden Naphtosafranole erhalten.

Täuber

Ueber einige Stilbenderivate, von J. J. Sudborough (*Chem. News* 72, 188). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Desoxybenzoïn und seine Methyl- und Aethyl-derivate wurde Monochlor-, Methylchlor- und Aethylchlorstilben dargestellt. Das Monochlorstilben ist verschieden von dem von Zinin (*Lieb. Ann.* 149, 375) beschriebenen. Es ist fest, krystallisirt aus Alkohol in farblosen grossen Tafeln vom Schmp. 53—54° und liefert Additionsproducte mit Chlor, Brom und salpetriger Säure.

Schertel.

Ueber die Constitution der Camphorsäure, von J. J. Sudborough (*Chem. News* 72, 187—188).

Schertel.

Ueber die Bildung von Citronensäure bei der Oxydation von Rohrzucker, von A. B. Searle und A. R. Tankard (*Chem. News* 72, 235). Verff. bestätigten durch neue Versuche ihre negativen, von denjenigen Phipson's abweichenden Resultate. (Vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 925.)

Schertel.

Basswood-Oel, von T. G. Wiechmann (*Amer. Chem. Journ.* 17, 305—308). Aus dem Holze von *Tilia Americana* wurde mittels Aether 5.25 pCt. eines olivenbraunen, bei —10° erstarrenden Oeles vom spec. Gewicht 0.938 gewonnen. Das Verseifungsäquivalent beträgt 315, die Jodzahl 111. In seinen Eigenschaften scheint es dem Baumwollsamölnähe zu stehen. Das Oel besteht aus Glyceriden, die flüchtigen Fettsäuren haben ein mittleres Verbindungsgewicht = 92, die nicht flüchtigen, in Wasser unlöslichen haben das spec. Gewicht 0.898, ein Aequivalent = 342 und erstarren bei +5.5°.

Schertel.

Untersuchungen über die zur Klasse der stickstoffhaltigen organischen Basen gehörenden Bestandtheile einiger landwirthschaftlich benutzten Samen, Oelkuchen und Wurzelknollen, sowie einiger Keimpflanzen, ausgeführt in Verbindung mit S. Frankfurt und E. Winterstein, von E. Schulze (*Landw. Vers.-Stat.* 46,

23—77). Zur Isolirung der Basen wurden die gehörig vorbereiteten Extracte entweder mit Quecksilberchlorid oder mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, zuweilen beide Methoden auch combinirt, und aus den erhaltenen Niederschlägen dann die Basen abgeschieden. Aus den Samen der Wicke (*Vicia sativa*) wurde Cholin und Betaïn, aus denen der Erbse (*Pisum sativum*) Cholin und Trigonellin isolirt. Die beiden letztgenannten Basen sind auch im Samen des Hanfs (*Cannabis sativa*) und den Hanfkuchen, ferner im Hafer vorhanden. Aus dem ruhenden Keim des Weizenkorns liess sich Cholin und Betaïn, aus Erdnusskeimen, Sesamkuchen, Kokosnusskuchen, Palmkernkuchen und Kartoffeln Cholin darstellen. In den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera* fand sich eine neue Base, das Stachydrin (vergl. *diese Berichte* 26, 939). Ferner wurde aus den etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus luteus*, *Lupinus albus*, *Soja hispida* und *Cucurbita pepo* Cholin isolirt und in einigen von diesen ausserdem noch Arginin aufgefunden. Die Einzelheiten der inhaltreichen Arbeit müssen im Original nachgelesen werden.

Freund.

Ueber die chemische Zusammensetzung von *Pachyma Cocos* und *Mylitta lapidescens*, von E. Winterstein (*Arch. Pharm.* 233, 398—409). *Pachyma Cocos*, eine eigenthümliche, knollenförmige Pilzbildung, enthält früheren Untersuchungen zufolge ein Kohlenhydrat, die Pachymose. Letztere liefert nach den Versuchen des Verf. bei der Hydrolyse ausschliesslich Glucose und ist demnach als ein Anhydrid des Traubenzuckers zu betrachten. Die Analysen ergaben 41.07 pCt. Kohlenstoff und 7.09 pCt. Wasserstoff. Die Pachymose ist in Wasser unlöslich, geht aber bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien in Lösung und wird durch Einleiten von Kohlenensäure als Gallerte gefällt. Sie bildet den Hauptbestandtheil (76.21 pCt.) von *Pachyma Cocos*, welches ausser Wasser (16.86 pCt.) geringe Mengen von Proteinstoffen, chitinähnlichen Substanzen, ätherlöslichen Körpern, Traubenzucker, Pilzcellulose und Asche enthält. — Das in *Mylitta lapidescens* vorhandene Kohlenhydrat löst sich in verdünnter Kalilauge erst bei längerem Erwärmen auf und scheint zu denjenigen Stoffen zu gehören, welche Tollens als »Saccharocolloide« bezeichnet hat.

Freund.

Zur Kenntniss der Angosturaalkaloïde, von H. Beckurts (*Arch. Pharm.* 233, 410—423). Verf. hat bereits durch seine früheren Untersuchungen (vergl. *diese Berichte* 25, Ref. 200) dargethan, dass in der Rinde von *Cusparia trifoliata* Engler mindestens vier Alkaloïde, das Cusparin, Cusparidin, Galipin und Galipidin enthalten sind, welche durch Krystallisation aus einem Gemisch von Petroläther und Ligroïn von einander getrennt werden können. Das Cusparin, $C_{20}H_{19}NO_3$, schmilzt bei 89°. Es enthält eine Methoxylgruppe und

bildet, wenn es ganz rein ist, farblose, schwer lösliche, gut krystallisirte Salze, von denen die folgenden analysirt wurden ¹⁾, R. HCl + 3H₂O, R. HBr, R. HBr, Br₂, Schmp. 171°, R. Br₂ gelbe Nadeln vom Schmp. 236°, R₂. H₂SO₄ + 7H₂O, R. HCl. AuCl₃, Schmp. 190°, (R. HCl)₂ PtCl₄ + 6H₂O, Schmp. 179°. Das Cusparin ist eine tertiäre Base, denn es bildet mit Jodmethyl bei 186° schmelzende gelbe Nadeln, R. CH₃J. Das daraus bereitete Chlorid, R. CH₃Cl, schmilzt bei 190°, das Platinsalz, (R. CH₃Cl)₂PtCl₄, bei 210°, die Goldverbindung, R. CH₃Cl. AuCl₃, bei 152—153°. Sowohl mit Silberoxyd wie mit Kaliumhydroxyd liefert das Jodmethylat das in weissen Nadeln krystallisirende Methylcusparin, C₂₀H₁₈(CH₃)NO₃ + 1/2H₂O, Schmp. 190°, von welchem die Salze C₂₁H₂₁NO₃.HBr + 10H₂O und C₂₁H₂₁NO₃.HCl + 2 1/2H₂O dargestellt wurden. Wird das Methylcusparin nochmals mit Jodmethyl behandelt, so entsteht die Verbindung C₂₀H₁₈(CH₃)NO₃.CH₃J, vom Schmp. 185°. Ferner wurden noch folgende Derivate des Cusparins dargestellt: R. C₂H₅J, Schmp. 201°, R. C₂H₅Cl. Schmp. 156°, (R. C₂H₅Cl)₂PtCl₄, Schmp. 178° und C₂₀H₁₈(C₂H₅)NO₃, Schmp. 190—191°. Freund.

Zur Kenntniss des Hirschtalgs, von H. Beckurts und F. Oelze (*Arch. Pharm.* 233, 429—430). Der Schmelzpunkt des untersuchten Talges lag bei 49—49.5°, der Erstarrungspunkt bei 48°, die abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 49.5°. Schon hierdurch unterscheidet sich Hirschtalg von Rinder- und Hammeltalg. Noch auffälliger aber ist der Unterschied in Bezug auf die Jodzahl, welcher für Hirschtalg im Durchschnitt zu 20.6 (Rindertalg = 38, Hammeltalg = 36) gefunden wurde. Im Refractometer zeigte sich nur eine geringfügige Differenz bei den drei Talgsorten. Freund.

Ueber das Vorkommen von Cytisin in verschiedenen Papilionaceen, von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* 233, 430—441). *Sophora speciosa* Benth. enthält in den Samen 3.23 pCt. Cytisin, in *Sophora secundiflora* Lagasca (*Virgilia secundiflora* Cad.) wurde 3.47 pCt., in *Sophora tomentosa* 2.06 pCt. Alkaloid aufgefunden. Dagegen erwiesen sich *S. japonica* (*Styphnolobium*), *S. japonica pendula* und *S. affinis* als frei von Cytisin oder anderen Basen. Verf. untersuchte ferner die Samen von *Euchresta Horsfieldii* Benn., einer zu den Leguminosae-Papilionaceae, tribus Dalbergicae gehörigen Pflanze. In diesen Früchten, welche das berühmte, javanische Heilmittel »Pranadjiwa«, d. h. Trost der Seele darstellen, wurde ebenfalls Cytisin nachgewiesen. Freund.

Matrin, das Alkaloid von *Sophora angustifolia*, von P. C. Plugge (*Arch. Pharm.* 233, 441—443). Verf. theilt mit, dass Nagai aus der Wurzel dieser Pflanze, welche in Japan unter dem

¹⁾ R = C₂₀H₁₉NO₃.

Namen »Mataric« als Heilmittel bekannt ist, ein Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O$, das Matrin (Schmp. 80°) isolirt hat. Verf. konnte mit einer ihm übersandten Probe dieses Alkaloïds feststellen, dass das Matrin, wie schon aus Nagai's Angaben hervorgeht, vom Cytisin verschieden ist.

Freund.

Untersuchungen über die Secrete, von A. Tschirch.
15. Ueber das Ammoniacum, von H. Luz (Arch. Pharm. 233, 540 — 572). Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung werden folgendermaassen zusammengefasst: Das Gummiharz besteht aus Harz, Gummi und ätherischem Oel. Daneben enthält es ca. 3.5 pCt. eines in Wasser und Alkohol unlöslichen Rückstandes. Der in Alkohol und Aether lösliche Theil des Ammoniacum ist ein Gemenge eines sogenannten sauren und eines indifferenten Harzes und beträgt 69 pCt. Beide Harze sind schwefelfrei. Bei der Verseifung des sauren Harzes wurde Salicylsäure, daneben flüchtige Säuren, bestehend aus Baldrian- und Buttersäure erhalten. Ferner entsteht dabei ein Alkohol, der in die Reihe der Resinotannole gehört und dieselbe Formel besitzt, wie das Galbanoresinotannol: $C_6H_{10}O$. Das Harz ist also ein Salicylsäure-Resinotannolester. Aus der Zusammensetzung des Acetylderivates $C_{18}H_{29}O_3(CO \cdot CH_3)$ und der Benzoylverbindung $C_{18}H_{29}O_3(COC_6H_5)$ ergibt es sich, dass die Formel des Ammoniacumresinotannols $C_6H_{10}O$ zu verdreifachen ist, und dass der Körper eine Hydroxylgruppe enthält. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure, bei der Kalischmelze Resorcin.

Freund.

Ueber das Nicotin [II. Mittheilung], von A. Pinner (Arch. Pharm. 233, 572 — 612). Der Inhalt dieser Abhandlung ist bereits in diesen Berichten 27, 1053 und 28, 456 mitgetheilt worden.

Freund.

Ueber den Krystallwassergehalt des Morphinhydrochlorids und des Morphins, von W. Göhlich (Arch. Pharm. 233, 631 bis 645). Das deutsche Reichsarzneibuch enthält die Vorschrift, dass salzsaures Morphin durch concentrirte Schwefelsäure nicht gefärbt werden und dass es bei 100° 14.5 pCt. Krystallwasser verlieren soll. Verf. hat eine grosse Zahl von Handelspräparaten, sowie einige selbst bereitete, sehr reine Salze untersucht. Dieselben gaben jedoch mit Schwefelsäure eine schwache Rothfärbung, auch blieb der Gewichtsverlust beim Trocknen hinter dem von der Pharmakopoe verlangten nicht unbedeutend (bis zu 1.3 pCt.) zurück.

Freund.

Ueber das Thiosinamin und seine Halogenadditionsproducte, von J. Gadamer (Arch. Pharm. 233, 646 — 684). Thiosinamin giebt, mit überschüssigem Silbernitrat in wässriger Lösung behandelt, das Salz, $C_4H_8N_2S + 2AgNO_3$. Es liessen sich ferner

die Verbindungen $(C_4 H_8 N_2 S)_3 Hg Cl_2$, $(C_4 H_8 N_2 S)_3 Cu_2 Cl_2$ und $(C_4 H_8 N_2 S)_2 Hg Cy_2$ darstellen. Von dem Methylthiosinamin, $C_4 H_5 NHCS . NH CH_3$ wurde ein Dibromid, $C_5 H_{10} N_2 S Br_2$ vom Schmelzpunkt $145-146^\circ$ bereitet, welches mit Chlorsilber digerirt ein Bromatom gegen Chlor austauscht. Das Dimethylthiosinamin, $C_3 H_5 NH . CS . N(CH_3)_2$, bildet eine syrupöse, bei sehr niedriger Temperatur erstarrende Substanz, deren Dibromadditionsproduct bei $207-208^\circ$ schmilzt. Bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Allylsenföhl bei hoher Temperatur entstand ein Product, welches Verf. in Form seines Bromderivates analysirte und als Trimethylthiosinamin anspricht.

Freund.

Ueber die Wurzel von *Aristolochia argentina*, von O. Hesse (*Arch. Pharm.* **233**, 684 — 697). Verf. schlägt vor, die von Pohl aus verschiedenen Species des Genus *Aristolochia* isolirte und als »Aristolochin« bezeichnete Substanz (vergl. *diese Berichte* **25**, Ref. 635) ihrer sauren Eigenschaft halber »Aristolochiasäure« zu nennen und obigen Namen einem amorphen, basischen Körper zu geben, welcher sich aus der Wurzel von *A. argentina* herstellen lässt. Ausser diesem Alkaloid finden sich in der Droge verschiedene andere Substanzen vor: 1. Palmitylphytosterin $C_{26} H_{43} O . (C_{16} H_{31} O)$, kleine, weisse Schuppen vom Schmelzpunkt 82° , welche sich leicht in Palmitinsäure und Phytosterin spalten lassen und deren Chloroformlösung linksdrehend ist ($\alpha_D = -15.8^\circ$ bei $p = 3$ und $t = 15^\circ$). 2. Aristolin, $C_{15} H_{28} O_3$ bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 265° , welche durch heisse Natronlauge nicht verändert werden und durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Petroläther von dem vorher beschriebenen Körper, der darin leicht löslich ist, trennbar sind. 3. Aristinsäure, $C_{18} H_{13} NO_7$, krystallisirt aus Eisessig in grünlich-gelben Blättchen und Nadeln, Schmelzpunkt 275° , schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol. Zur Reindarstellung der Säure bedient man sich ihres Kaliumsalzes, $C_{18} H_{13} NO_7 K + 2 H_2 O$, welches bei Gegenwart von überschüssiger Lauge in rothen Nadeln sich abscheidet. Auch die Salze mit anderen Basen sind krystallisirt und gefärbt; analysirt wurden die folgenden: $(C_{18} H_{12} NO_7)_2 Ba + 2 H_2 O$, $(C_{18} H_{12} NO_7)_2 Ca + 4 H_2 O$, $(C_{18} H_{12} NO_7)_2 Cu + 3 H_2 O$, $(C_{18} H_{12} NO_7)_2 Pb + 2 H_2 O$, $C_{18} H_{12} NO_7 Ag$. Der Methyl ester, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bereitet, besteht aus gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 250° . 4. Aristidinsäure, mit der vorigen isomer, bildet grünlich-gelbe Nadeln, die sich bei 230° schwärzen und bei 260° zersetzen. Sie enthält im Gegensatz zur Aristinsäure eine Methoxylgruppe und unterscheidet sich auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse von dieser. 5. Aristolsäure, $C_{15} H_{11} NO_7$ oder $C_{15} H_{13} NO_7$, besteht aus orangerothen Nadeln, welche zwischen $260-270^\circ$ schmelzen. — Verf. weist zum Schluss darauf hin, dass die von Pohl für die Aristolochiasäure

(Aristolochin) ermittelten Werthe auch zur Formel $C_{17}H_{11}NO_7$ passen und dass, bei Annahme derselben, die Aristinsäure als ein Homologes der Aristolochiasäure betrachtet werden könnte.

Freund.

Zur Kenntniss des Digitalinum verum, von H. Kiliani (*Arch. Pharm.* 233, 698). Das Digitalinum verum, welches bisher nur in »Körnern« erhalten worden ist, lässt sich in Nadelchen, die oftmals zu Warzen vereinigt sind, gewinnen, wenn man einen Theil des nahezu reinen Präparates in 2 Theilen 85 procentigen Methylalkohol durch Kochen löst und die Ausscheidung bei einer Temperatur von 45° vor sich gehen lässt.

Freund.

Ueber einige Verbindungen des sym. Trinitrobenzols, von P. van Romburgh (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 65—70). Sym. Trinitrobenzol vereinigt sich in molekularem Verhältniss mit folgenden Substanzen zu gut krystallisirten, ziemlich schwer löslichen, gefärbten Verbindungen: mit Brucin zu $C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_6H_3(NO_2)_3$, Schmp. 158° , mit Indol zu $C_8H_7N + C_6H_3N_3O_6$, Schmp. 187° , mit Skatol zu rothen Nadeln vom Schmp. 183° , mit Pyrrol zu $C_4H_5N + C_6H_3N_3O_6$, Schmp. 65° , mit Nitrodimethyl-*m*-phenylendiamin zu $C_6H_3(NH_2)(N(CH_3)_2)(NO_2) + C_6H_3N_3O_6$, Schmp. 130° . Die Verbindung $C_6H_3(NHCH_3)(N(CH_3)_2)NO_2$ schmilzt bei 144° .

Freund.

Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Nitroverbindungen. VII. Natrium und die kaustischen Alkalien in Beziehung zu einigen polynitrirten Substanzen, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 89—94; vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 738). Die Färbung, welche entsteht, wenn sym. Trinitrobenzol mit Alkali zusammengebracht wird, ist von einer Zersetzung begleitet; es bildet sich Alkalinitrit und Tetranitroazoxybenzol. Vielleicht ist die Färbung durch ein intermediär entstehendes Additionsproduct bedingt; fügt man nämlich zu einer kalten methylalkoholischen Lösung von Trinitrobenzol einige Tropfen concentrirter, wässriger Kalilauge, so bilden sich bald rothe, metallisch glänzende Krystalle, welche in Berührung mit Wasser sich sofort unter Bildung von Tetranitroazoxybenzol und Nitrit zersetzen. Natronlauge wirkt dagegen auf eine methylalkoholische Lösung des Trinitrobenzols unter gleichen Umständen ganz anders, nämlich unter Bildung von Dinitroanisol ein.

Freund.

VIII. Einfluss der Methylgruppe auf die Eigenschaften der Nitrogruppen, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 95—97). Während in dem sym. Trinitrobenzol durch Einwirkung von Natriumalkoholat eine der Nitrogruppen durch den Oxyalkylrest ersetzt werden kann (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 738) — findet bei dem gewöhnlichen Trinitrotoluol und Trinitroxylol, obgleich die Nitrogruppen sich hier auch in sym. Stellung befinden, keine Substitution

statt. Ein ähnlicher Einfluss der Methylgruppen wurde im folgenden Falle beobachtet: Metadinitrobenzol wird in alkoholischer Lösung durch Cyankali verwandelt in $C_6H_3(OR)(CN)(NO_2)$ 1. 2. 3; es wird also eine Nitrogruppe durch den Alkoholrest verdrängt, während die Cyangruppe gleichzeitig in den Kern eintritt. Mit dem gewöhnlichen Metadinitrotoluol geht diese merkwürdige Reaction nicht von statten.

Freund.

IX. Ueber das sym. Trinitrobenzol, von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 150—155). Das in der siebenten Mittheilung erwähnte Zwischenproduct ist isolirt worden; es hat die Zusammensetzung $(C_6H_3(NO_2)_3 + KOCH_3)_2 + H_2O$. Mit verdünnten Säuren wird Trinitrobenzol regenerirt.

Freund.

Ammoniakderivat der Glucose, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 98—105).

Ammoniakderivate einiger Zuckerarten, von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 134—149). Siehe *diese Berichte* 28, 3082.

Freund.

Einwirkung verdünnter Alkalien auf Kohlenhydrate [Vorläufige Mittheilung], von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 156—165).

Einwirkung der Alkalien auf die Zuckerarten. II. Gegenseitige Verwandlung von Glucose, Fructose und Mannose in einander, von C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ehenstein (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 203—217). Siehe *diese Berichte* 28, 3078.

Freund.

Untersuchungen über das Phenylnitromethan, von A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 121—130). Beim Eintragen des Phenylnitromethan in Salpetersäure tritt eine Nitrogruppe in Metastellung in den Benzolkern. Die erhaltene Verbindung bildet aus Eisessig Krystalle vom Schmp. 94° und liefert beim Oxydiren Metanitrobenzoësäure. In alkoholischer Lösung bildet sie mit Natrium- und Kaliumalkoholat rothgefärbte, krystallisirte Salze, $(NO_2)C_6H_4 \cdot CHNa \cdot NO_2$ und $(NO_2)C_6H_4 \cdot CHK \cdot NO_2$; ferner wurde eine Ammoniakverbindung von der Zusammensetzung $(NO_2)C_6H_4 \cdot CH_2NO_2 + NH_3 + N_2O$ erhalten. Verf. weist zum Schluss darauf hin, dass die gefärbten Alkalisalze sich vielleicht von einer tautomeren

Form $(NO_2)C_6H_4 \cdot CH = NO(OH)$ resp. $(NO_2)C_6H_4 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow NOH \end{array}$ her-

leiten. Die freie Verbindung scheint ebenfalls in zwei Modificationen, einer beständigen, farblosen und einer unbeständigen, gefärbten zu existiren. Fügt man nämlich zu den gefärbten Salzlösungen Säure hinzu, so wird die Lösung erst allmählich farblos. Mit der Farben-

änderung findet gleichzeitig eine Verringerung des molekularen Leitvermögens statt. Vergl. *diese Berichte* 28, Ref. 235. Freund.

Ueber den Siedepunkt des Nitroglycerins, von C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 131—133). Unter 15 mm Druck verflüchtigt sich Nitroglycerin bei 160° lebhaft, ohne in Sieden zu gerathen. Es wird hieraus geschlossen, dass Champion's Angabe, derzufolge Nitroglycerin unter Atmosphärendruck bei 185° siedet, nicht richtig sein könne. Freund.

Ueber die partielle Oxydation einiger secundärer und tertiärer Amine, von R. N. de Haas (*Rec. trav. chim. Pays Bas* 14, 166—184). Die Oxydationen wurden mit Permanganat und Ferricyankalium ausgeführt; die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass jedem Molekel eines secundären Amines ein Sauerstoffatom, den tertiären Basen ein oder zwei derselben zur Verfügung standen. Es wird weder Ammoniak gebildet, noch Stickstoff in Freiheit gesetzt; die secundären Amine gehen zum Theil in primäre, die tertiären Basen in secundäre und primäre über. Freund.

Physiologische Chemie.

Ueber die dextrinartigen Abbauproducte der Stärke, von K. Bülow (*Pflüg. Arch.* 62, 131—155). Aus Stärke wurden in möglichster Reinheit dargestellt Amylo-, Erythro- und Achroodextrin. Durch unvollständige Ausfällung dieser Körper durch Barytlösung sucht Verf. Aufschluss über ihre relative Molekulargrösse zu erhalten. — Das Amylodextrin wurde gewonnen durch Einwirkung von Kalilauge, Diastase oder Schwefelsäure auf Stärke. Die auf so verschiedene Weise gewonnenen Dextrine lösten sich alle in Wasser mit Opalescenz, färbten sich mit Jod blau und reducirten selbst nach längerem Kochen alkalische Kupferlösung nicht. Die Barytverbindungen des durch KOH und Diastase hergestellten reinen Amylodextrins hatten gleiche Zusammensetzung, sodass man dasselbe nach Verf. wohl als chemisches Individuum ansprechen darf. Im Gegensatz zu dem Amylodextrin von Lintner und Düll löste sich aber das Präparat nur schwer in heissem Wasser. — Das Erythroextrin wurde durch Einwirkung von Diastase auf Stärke erhalten. Die in verschiedenen Versuchen gewonnenen Präparate stellten schneeweisse Massen dar, die sich leicht in Wasser lösten. Die meisten Präparate waren nicht