

nach und nach ockerfarben werdenden Niederschlag; desgleichen fallen die Carbonate der Erdalkalien, nur langsamer, das Eisen, während die Bicarbonate der Alkalien und alkalischen Erden ohne Wirkung sind. Die Chloride und Sulfate endlich machen die eisenhaltigen Wässer an der Luft haltbarer. Verfasser ist deshalb der Meinung, dass in den Stahlquellen der Gehalt an Eisen im umgekehrten Verhältniss steht zur Menge der in den Quellen enthaltenen Alkalicarbonate.

Piinner.

Organische Chemie.

Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Fumarsäureäther von T. Purdie (*Chem. societ.* 1881, I, 344). Wie F. Loyde (*Ann. Chem.* 192, 80) gezeigt hat, geht die Fumarsäure beim Erhitzen mit Natronlauge in Aepfelsäure über. Analog dieser Reaktion werden Fumarsäureäther durch Natriumalkoholate in Alkyläpfelsäureäther übergeführt. Die durch Verseifen der Aether gewonnenen Säuren werden durch Jodwasserstoffsaure in Bernsteinsäure verwandelt. Die Aethyläpfelsäure bildet einen in Wasser und Aether löslichen Syrup, der allmählich zu rhombischen Krystallen erstarrt. Die Iso-butyläpfelsäure, aus Natriumisobutylat und dem gegen 270° siedenden Fumarsäureisobutyläther dargestellt, erstarrt in vacuo zu einer krystallinischen, aber leicht zerfliesslichen und dunkelgefärbten Masse.

Schotten.

Ueber die Zerlegung des β -Aethylacetbernsteinsäureäthers durch Alkali von L. T. Thorne (*Chem. societ.* 1881, I, 336). Der nach den Angaben von Conrad und Limpach (*Ann. Chem.* 192, 153) dargestellte Aether zerfällt mit concentrirter Kalilauge in Aethylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol; mit verdünnter in α -Aethyl- β -acetpropionsäure, Kohlensäure und Alkohol. Die durch häufiges Umkrystallisiren ihres Kalksalzes gereinigte Aethylbernsteinsäure, Schmelzp. 98°, ist identisch mit der von Huggenburg (*Ann. Chem.* 192, 146) aus α -Aethylacetsuccinat gewonnenen Säure. Die α -Aethyl- β -acetpropionsäure ist ein farbloses, an der Luft dunkel werdendes Liquidum, welches bei 250—252° kocht; sie ist mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Längere Zeit einer Temperatur von ca. 230° ausgesetzt geht sie unter Abgabe von 1 Molekül Wasser in ein in Wasser unlösliches, bei 219° siedendes Liquidum über. Mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure bildet sie den in Wasser unlöslichen, bei 224—226° siedenden Aethyläther. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie unter Kohlensäureabspaltung zu der oben beschriebenen Aethylbernsteinsäure oxydirt.

Schotten.

Umwandlung der Asparaginsäure in Fumarsäure von G. Körner und A. Menozzi (*Gazz. chim.* XI, 258—259, Referat). In der Hoffnung, ein Analogon des Betaïns nach der Reaktion von Griess zu erhalten, welcher diese Base durch Einwirkung von Jodmethyl und alkoholischem Kali auf Amidoessigsäure gewann, behandelten die Verfasser in ähnlicher Weise die Asparaginsäure. Der Erfolg war jedoch nicht der vorausgesetzte, vielmehr wurde statt der erwarteten Base Fumarsäure erhalten. Weitere Verfolgung der Reaktion, die allgemeinerer Anwendung fähig scheint, wird von den Verfassern vorbehalten.

Mylius.

Beiträge zur Kenntniss der Trigensäure von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 2, 398—409). Um die Constitution der von Liebig und Wöhler durch Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd gewonnenen Trigensäure, $C_4H_7N_3O_2$, aufzuhellen, hat Verfasser diese Säure einer Anzahl von Reaktionen unterworfen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf $150—160^\circ$ zerfällt die Trigensäure wesentlich in Kohlensäure und Ammoniak, während zugleich der Geruch nach Pyridinbasen auftritt. Bei der trockenen Destillation liefert sie Kohlensäure, Ammoniak und Collidin. Mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 120 bis 130° erhitzt, zerfällt sie unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin (dieselbe Zersetzung erleiden, wie Verfasser durch besondere Versuche festgestellt hat, Harnstoff und Biuret); ebenso zersetzt sie sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° unter Bildung von Ammoniak. Unterbromiges Natron wirkt kaum auf die Säure ein. Durch Salpetersäure wird sie in heftiger Weise unter Entstehung von Cyanursäure oder deren Zersetzungprodukten (CO_2 , NH_3) oxydiert. Da die Trigensäure als Aethylidenbiuret aufgefasst wird, so ist Verfasser geneigt, ihr auf Grund seiner Versuche die Constitution $NH\cdots CO\cdots NH\cdots CO\cdots NH$ zuzuschreiben.



Pinner.

Ueber Glycerinxanthogenate von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 372—381). Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholfreies Glycerinnatrium entsteht glycerinxanthogenes Natrium, $C_3H_5(OH_2) \cdot OCS_2Na$. Nach Letts Angaben (*diese Berichte* V, 159) dargestelltes und durch Erhitzen auf 180° im Wasserstoffstrom vom Alkohol völlig befreites Natriumglycerat wird mit der 10—15 fachen Menge Schwefelkohlenstoff zunächst mehrere Stunden bei 45° digerirt, nach dem Erkalten zerrieben und in geschlossenen Gefässen 24—48 Stunden auf 50 bis 60° erhitzt. Hierbei setzt sich das Natriumglycerinxanthogenat am Boden der Gefässe als tief orangegelbe, fest haftende harzige Schicht an, die an der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht, zerfliesst und sich zersetzt. Unter Schwefelkohlenstoff schmilzt es schon

bei ca. 30° , für sich erhitzt erreicht es zunächst und blätzt sich bei 65° unter Entwicklung sehr übelriechender Dämpfe, die Bleipapier schwärzen, auf. In wenig Wasser löst es sich klar auf, die Lösung zersetzt sich jedoch bald unter Trübung. Durch Essigsäure wird es unter Schwefelabscheidung und Schwefelwasserstoffentwicklung zerlegt. Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Bleizucker einen purpurrothen, bald braunroth werdenden, mit Silbernitrat einen schwarzbraunen, mit Sublimat einen hellgelben Niederschlag. Innerhalb 24 Stunden werden diese Niederschläge schwarz. Mit Kupfervitriol gibt das Natriumsalz einen braunen, anorphen, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen, durch längeres Waschen mit Alkohol sich zersetzen Niederschlag von Cuproglycerin xanthogenat, $C_4H_7S_2O_3Cu$. Digerirt man das Krystallalkohol enthaltende Natriumglycerat mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man die Verbindung $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot CS_2Na + C_2H_6O$ als hellgelbe, zäfflüssige Substanz, die schon beim Trocknen allmählich unter Entwicklung übelriechender Dämpfe sich zersetzt.

Pinner.

Notiz über cyanursaures Biuret von J. Herzig (*Monatsh. für Chem.* 2, 410—415). Bei der Darstellung von Biuret entsteht als Nebenprodukt eine als erste Fraktion in Nadeln krystallisirende Substanz, die als cyanursaures Biuret erkannt wurde. Pinner.

Untersuchungen über die tertiären Monamine; III. Einwirkung des Triäthylamins auf die secundären und tertiären Alkylhaloïde von E. Reboul (*Compt. rend.* 93, 69). In Fortsetzung seiner in diesen *Berichten XIV*, 1714 besprochenen Untersuchungen hat Hr. Reboul Triäthylamin auf Isopropyljodid einwirken lassen. Beide wirken in trockenem Zustande auch bei 100° nur sehr langsam auf einander ein und es entstehen Triäthylaminjodhydrat und Propylen. Bei Gegenwart von absolutem Alkohol vollendet sich bei 100° die Reaktion schneller, aber man erhält neben Triäthylaminjodhydrat wenig Propylen, dagegen bei $47-48^{\circ}$ siedenden Isopropyläthyläther. Das tertiäre Butylbromid, $(CH_3)_3 \cdot CBr$ (dargestellt aus Trimethylcarbinol und Phosphorpentabromid, Sdp. $73-74^{\circ}$), reagirt schnell auf Triäthylamin und man erhält, wenn beide in trockenem Zustande mit einander auf 100° erhitzt werden, Triäthylaminbromhydrat und Pseudobutylen; wenn sie dagegen zusammen mit absolutem Alkohol erhitzt werden, außerdem noch bei $68-69^{\circ}$ siedenden Trimethylcarbinoläthyläther, $(CH_3)_3 \cdot C(O\text{C}_2\text{H}_5)$.

Pinner.

Ueber die trockene Destillation des bernsteinsauren Kalks von A. Funaro (*Gazz. chim.* 1881, 274—277). Bei Wiederholung der Versuche von D'Arcet, welcher durch trockne Destillation von bernsteinsaurem Kalk ein Succinon erhielt, gewann Funaro ein Gemisch, in welchem er Aceton, Heptyliden, C_7H_{12} , vom Siedepunkt

115—125°, Phenole, zwischen 180 und 200° siedend (darunter Kresol) und Ketone der aromatischen Reihe (zwischen 215 und 225° siedend wahrscheinlich Phenylisobutylketon) nachweisen konnte. Ein Succinon aber konnte nicht erhalten werden.

Mylius.

Ueber die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Naphtalin und Chloräthyl von C. Marchetti (*Gazz. chim.* 1881, 265—267). Durch die Reaktion zwischen Aluminiumchlorid, Naphtalin und Chloräthyl erhält man ein Produkt, welches zwischen 200 und 260° siedet, während es sich zu zersetzen scheint. Durch Fraktioniren desselben bei 5—6 mm Druck wurde ein unter diesen Umständen zwischen 114—116° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher zwischen Aethylnaphtalin und Diäthynaphtalin liegende Zahlen lieferte.

Mylius.

Synthese verschiedener organischer Säuren durch Elektrolyse von Wasser und verschiedenen sauren und alkalischen Lösungen mit Kohleelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (aus *Nuovo cimento* nach *Gazz. chim.* 1881, 236). Die Autoren fanden, dass wenn man zur Elektrolyse von Flüssigkeiten Graphit, Retortenkohle oder Holzkohle als Elektroden anwendet, die positive Elektrode allgemach zerfällt, während sich weniger Gas als die theoretische Menge entwickelt. Wasser nimmt hierbei braune Färbung und saure Reaktion an. In dem durch Zerfall der Kohle entstandenen schwarzen Pulver wurde Mellithsäure und Hydromellithsäure gefunden. Auch durch Elektrolyse verdünnter Natronlauge entsteht unter den gleichen Umständen Mellithsäure und Hydromellithsäure*).

Donato Tommasi (*Gazz. chim.* XI, 242) bemerkt hierzu, dass er bei der Elektrolyse von Eisenchlorid unter Anwendung von Kohle als positive Elektrode ebenfalls beobachtet habe, dass dieselbe stark angegriffen wurde, dass sich Chlor entwickelte und ein schwarzes Pulver abschied.

Mylius.

Nebenprodukte bei der Herstellung von Dibenzyl mittels der Chloraluminium-Methode von R. D. Silva (*Bull. soc. chim.* 36, 24—26). Unter Beihilfe von Léon Roux bereitete der Verfasser eine grössere Menge Rohmaterials nach Maassgabe seiner früheren Vorschriften (vgl. *diese Berichte* XII, 2270). Die Masse wurde durch Fraktionirung in 3 Theile zerlegt:

1) 80—280°, aus Benzol, sehr wenig Aethylbenzol und einer gegen 280° siedenden Substanz bestehend: ob letztere identisch oder isomer mit Dibenzyl, bleibt dahingestellt.

*) Die Bildung von Mellithsäure aus Kohle durch einen Oxydationsprozess ist nichts Neues. F. Schulze hat diese Säure im Jahre 1871 schon (*diese Berichte* IV, 802 u. 806) unter den Produkten der Oxydation von Kohle durch Permanganat nachgewiesen.
D. Ref.

2) 280—285°, die Hauptmenge, ist Dibenzyl.

3) 285—360° und darüber; besteht aus mehreren Substanzen, von denen zwei flüssig, eine krystallisirbar. Die eine Flüssigkeit kocht gegen 340° und ist vielleicht Triphenyläthan. Verfasser reservirt sich das genauere Studium der erwähnten Nebenprodukte. Gabriel.

Ueber einige Benzyläther von Del Zanna, G. und J. Guarascchi (*Gazz. chim.* 1881, 255 Ref.). Folgende Verbindungen wurden durch Reaktion zwischen dem Bromür des Kohlenwasserstoffs und den Silbersalzen erhalten:

Benzylbernsteinsäureäther krystallisiert in weissen, fettig anzuflühenden Blättchen, schmilzt bei 41.5—42.5°, löst sich in Chloroform, Benzol und Wasser, aus dem er in Nadeln krystallisiert. — Adipinsäurebenzyläther ist eine angenehm riechende, beim Erhitzen zerfallende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. — Hippursäure-Benzyläther bildet feine, weiße Nadeln von Moschusgeruch 85.5—86° Schmelzpunkt und 289.9° Siedepunkt (uncorr.). Mylius.

Ueber einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe v. Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 2, 432—447). In Benutzung der Zincke'schen Reaktion hat Verfasser Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid mit Diphenyl, mit Fluoren, mit Phenanthren und mit Stilben einwirken lassen. Auf eine Mischung von 4 Theilen Benzylchlorid und 5 Theilen Diphenyl wirkt Zinkstaub bei 100° heftig ein, wobei die Masse sich tiefdunkelblau, dann violett, schliesslich roth färbt. Man erwärmt nach Aufhören der heftigen Reaktion, so lange sich Salzsäure entwickelt, giesst die warme Flüssigkeit vom überschüssigen Zink ab, destillirt bis 310° das unveränderte Benzylchlorid und Diphenyl und dann nach Entfernung des Thermometers die Hälfte des Rückstandes ab. Aus dem Destillat scheiden sich allmählich kleine Blättchen von Parabenzylidiphenyl ab, während der abgesaugte flüssige Theil im Vacuum destillirt wieder Krystalle sich abscheiden lässt, so dass nach mehrfach wiederholter Destillation der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit schliesslich fast die gesammte Masse in fester Form erhalten werden kann. Die späteren Krystallisationen bilden aber glasglänzende, durchsichtige Nadeln, leicht unterscheidbar von den Blättchen der Paraverbindung, und sind Isobenzylidiphenyl, wahrscheinlich die Orthoverbindung. Das Parabenzylidiphenyl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{12}H_9$, durch Umkristallisiren aus Alkohol gereinigt, ist ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol, leicht in heissem Eisessig löslich, schmilzt bei 85°, giebt mit Brom und Salpetersäure harzige Produkte, ist in kalter Schwefelsäure unlöslich, färbt heisse Schwefelsäure intensiv blauroth und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation durch eisessigsäure Chromsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur geht es in Phenyl-

benzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, über, welches in weissen, atlasglänzenden Schuppen krystallisiert, bei 104° schmilzt und leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform und mit bernstein-gelber Farbe in kalter Schwefelsäure löslich ist. Durch Chromsäure-mischung wird das Keton zu *p*-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, oxydirt.

Das Isobenzylidiphenyl ist leichter löslich als die Paraverbindung und wird am besten in der Weise umkristallisiert, dass man seine alkoholische Lösung bei 60° mit Wasser bis zur Trübung verdünnt und dann erkalten lässt. Es bildet meist feine Nadeln, zuweilen gut ausgebildete, monosymmetrische Prismen mit den Flächen (110) (100) (001), schmilzt bei 54° , erstarrt nach dem Erkalten nicht wieder und wird bei der nur schwierig erfolgenden Oxydation mit Chromsäuregemisch vollständig verbrannt. Auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Fluoren (Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$) wirkt Zinkstaub erst oberhalb 100° unter Salzsäureentwicklung ein. Die zunächst über 360° übergehenden Anteile der destillirten Masse erstarren grössttentheils und liefern nach dem Umkristallisiren der abgesaugten Krystalle weisse, bei 102° schmelzende Blättchen von Benzylidenphenylenmethan, $C_{20}H_{16}$.

Das Benzylphenanthren, $C_{21}H_{16}$, aus Benzylchlorid und Phenanthren dargestellt, krystallisiert aus Benzol in glänzenden Nadeln, schmilzt bei $155-156^\circ$ und liefert bei der Oxydation nur Benzoësäure und Phenanthrenchinon. Aus Benzylchlorid und Stilben endlich wurde von krystallisirbaren Substanzen nur Anthracen erhalten.

Pinner.

Ueber Hydrochinon- und Orcinäther von P. Weselsky und R. Benedikt (*Monatsh. für Chem.* 2, 369). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Resorcinfarbstoffe etc. haben die Verfasser auch das Weselsky'sche Reagens, welches, wie in einer Fussnote angegeben ist, meist mit Vortheil durch rothe, rauchende Salpetersäure ersetzt werden kann, auf Hydrochinonmonomethyl- und -äthyläther einwirken lassen. Man erhält aus jedem Aether drei Körper, von denen nur die zwei in Aether löslichen untersucht wurden. Dieselben sind flüchtiger Mononitro- und nicht flüchtiger Dinitroäther. Der Mononitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OH$, bildet bei 83° schmelzende, orangegelbe Nadeln, der Dinitroäther, $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot OH$, bei 102° schmelzende, trübgrünlische, flache Nadeln. Der Mononitrohydrochinonäthyläther, $C_6H_3NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$, bildet bei 83° schmelzende, hochgelbe Nadeln und liefert bei der Reduktion ein Amidoproduct, dessen Chlorhydrat in grossen, compacten Krystallen anschießt. Der Dinitroäther, $C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$, bildet bräunlich gelbe, bei 71° schmelzende Nadeln.

Orcin liefert bei gleicher Behandlung seiner Monoäther flüchtige und nicht flüchtige Mononitroderivate und in geringer Menge einen ätherlöslichen Farbstoff, der aus Weingeist in mikroskopischen ziegelrothen Nadeln krystallisiert, in Kalilauge unlöslich ist und in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauvioletter Farbe sich löst. Der flüchtige Nitroorcincinmonäthyläther bildet gelbe, bei 54° schmelzende Nadeln; der nicht flüchtige Aether, $C_7H_5NO_2 \cdot OC_2H_5 \cdot OH$, gelbe, bei 103° schmelzende Nadeln.

Pinner.

Ueber einige Derivate der α -Dioxybenzoësäure von J. Zehenter (*Monatsh. für Chem.* 2, 468—483). Die nach der Methode von Senhofer und Brunner durch Erhitzen von Resorcin mit Ammoniumcarbonat erhaltene α -Dioxybenzoësäure (vgl. *diese Berichte* XIII, 930) geht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in eine Sulfosäure über. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird einige Male mit Aether ausgeschüttelt, der eine geringe Menge einer schwefelhaltigen, in feinen Nadeln krystallisirenden und bei 175 — 180° schmelzenden Substanz aufnimmt, dann die wässerige Säurelösung mit Bleicarbonat neutralisiert, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt. Diese Sulfosäure, $C_7H_5O_4 \cdot SO_3H + 2H_2O$, krystallisiert in hygroskopischen Nadeln, beginnt schon bei 100° sich zu zersetzen, gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, mit Bleiacetat und Bleisubacetat einen weissen Niederschlag, mit Chlorkalk eine hellrothe, nach langem Stehen dunkelgelb werdende Lösung. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich gelb. In Wasser und heissem Alkohol ist sie leicht löslich. Das Baryumsalz, $C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$, bildet verwitternde, büschelförmig gruppierte Prismen und ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Das saure Salz, $(C_7H_5SO_7)_2Ba + 3H_2O$, ist ein Krystallpulver, das bei 100° kein Krystallwasser verliert und bei 110° sich zersetzt. Das Kaliumsalz, $C_7H_4SO_7K_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet farblose, leicht lösliche Prismen, das Bleisalz, $C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$, kurze, vierseitige, schwer lösliche Prismen, das basische Kupfersalz, $(C_7H_5SO_7)_2Cu_3 + 15H_2O$, durch anhaltendes Digeriren der Säure mit Kupfercarbonat erhalten, grüne Krystallkrusten, die bei 100° $10H_2O$ verlieren und deren Lösung durch Ammoniak gelb, dann braun, dann roth, schliesslich violett wird. Das Silbersalz, $C_7H_4SO_7Ag_2 + 2H_2O$, bildet leicht lösliche, glänzende, wenig lichtempfindliche Nadelbüschel, das Ammoniumsalz sehr leicht lösliche, feine Nadeln. Versuche, die Sulfosäure durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat in eine Trioxybenzoësäure überzuführen, ergaben negative Resultate. Setzt man Bromwasser zur wässerigen Lösung der α -Dioxybenzoësäure, so findet nach Zusatz von 3 Molekülen Brom eine sich allmählich vermehrende Ausscheidung von Tri-

bromresorcin statt. Dagegen erhält man auf Zusatz von Brom (3 Molekülen) zu einer ätherischen Lösung der Säure in fast der berechneten Menge Dibromdioxybenzoësäure, $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O$, die nach Verdunstung des Aethers durch Digestion mit Benzol von etwas Tribromresorcin befreit aus Wasser in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei 214° und giebt mit Eisenchlorid Violettfärbung, mit Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge. Das Kaliumsalz, $C_7H_3Br_2O_4K_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet sehr leicht lösliche Nadeln, die bei $100^\circ 2H_2O$ verlieren, bei höherer Temperatur sehr heftig verpuffen und mit Eisenchlorid blutrothe Färbung geben. Das Kalksalz, $(C_7H_3Br_2O_4)_2Ca + 8\frac{1}{2}H_2O$, bildet leicht lösliche Krusten, die im Vacuum $6\frac{1}{2}H_2O$ verlieren; das basische Bleisalz, $C_7H_2Br_2O_4Pb$, entsteht auf Zusatz von Bleiacetat zur heissen Lösung der Säure als weisser krystallinischer Niederschlag, das Silbersalz, $C_7H_3Br_2O_4Ag$, ist ein aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag; das basische Kupfersalz, $C_7H_2Br_2O_4Cu + H_2O$, fällt auf Zusatz von Kupfervitriol zur Lösung des Ammoniumsalzes als grüner, flockiger Niederschlag. Das Ammoniumsalz bildet lange Nadelbüschel. Kocht man die Dibromdioxybenzoësäure mehrere Stunden mit 30 Theilen Wasser, so entweicht Kohlensäure und man erhält ein Dibromresorcin, $C_6H_4Br_2O_3$, welches in langen, farblosen Nadeln krystallisiert, bei $83-85^\circ$ schmilzt, mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung giebt, die bald verschwindet und einem rothbraunen Niederschlag Platz macht, mit Chlorkalklösung vorübergehende Gelbfärbung und mit Bleiacetat und Bleisubacetat weisse Niederschläge giebt. Dieses Dibromresorcin ist vielleicht verschieden von dem von Hoffmann (*diese Berichte VIII, 64*) beschriebenen Dibromresorcin. Setzt man zur ätherischen Dioxybenzoësäurelösung nur 1 Molekül Brom, so erhält man Monobromdioxybenzoësäure, $C_7H_5BrO_4 + H_2O$, die aus Wasser in feinen Prismen krystallisiert, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, bei 184° unter Zersetzung schmilzt, mit Eisenchlorid Violettfärbung giebt und mit Bleiacetat und Bleisubacetat weisse Niederschläge hervorbringt. Bei 100° wird sie wasserfrei. Das Kaliumsalz, $C_7H_4BrO_4K + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet leicht lösliche, concentrisch gruppierte Nadeln, das Baryumsalz, $(C_7H_4BrO_4)_2 + Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$, ziemlich leicht lösliche, glänzende Krystalle, die bei $100^\circ 5\frac{1}{2}H_2O$, den Rest erst oberhalb 150° und unter Zersetzung verlieren, das Kupfersalz, $(C_7H_4BrO_4)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$, grüne, tafelförmige, bei 100° wasserfrei werdende Krystalle. Das Bleisalz, $(C_7H_4BrO_4)_2Pb + 3H_2O$, ist ein in der Kälte fast unlöslicher Niederschlag, das Silbersalz, $C_7H_4BrO_4Ag + H_2O$, fällt als sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Pinner.

Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren von C. Senhofer und F. Sarley (*Monatshefte f. Chem.* 2, 448 — 457). Verhalten von Hydrochinon gegen doppeltkohlensaures Kali. In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Synthese von Oxysäuren (vergl. *diese Berichte* XIII, 930) haben Verfasser das Hydrochinon mit Ammoniumcarbonat erhitzt und gefunden, dass hierbei kaum Spuren einer Dioxybenzoësäure entstehen. Besseres Resultat erzielt man dagegen beim Erhitzen von Hydrochinon mit 4 Theilen Kaliumbicarbonat und 4 Theilen Wasser unter Zusatz von etwas schwefligsaurem Kali zur Vermeidung der Oxydation des Hydrochinons. Man erhält so 20—30 pCt. vom angewendeten Hydrochinon an Säure, die sich als Oxysalicylsäure (Schmelzp. 197°) erwies. Ihr Kupfersalz, $(C_7H_5O_4)_2Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich in langen Nadeln aus, die bei 100° $4H_2O$ verlieren, ihr Bleisalz, $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$, krystallisiert in feinen Nadeln, die erst bei 150° wasserfrei werden, ihr Natronsalz, $C_7H_5O_4Na + 5\frac{1}{2}H_2O$, in grossen flachen Prismen, die an der Luft $2H_2O$, bei 100° noch $3H_2O$ verlieren, ihr Calciumsalz ($7H_2O$) in sehr leicht verwitternden, leicht löslichen Nadeln, ihr Kaliumsalz, $C_7H_5O_4K + H_2O$, in grossen, leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslichen Prismen. Erhitzt man die Oxysalicylsäure mit 5 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Phosphorsäure-anhydrid auf 130°, so erhält man eine Sulfosäure, deren neutrales Barytsalz, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich ist und auf Zusatz von Salzsäure sich in das saure Salz $(C_7H_5O_4SO_3)_2Ba + 8\frac{1}{2}H_2O$, welches bei 130° noch $1H_2O$ zurückhält, verwandelt. Das neutrale Salz, $C_7H_4SO_7Ba + 2H_2O$, bildet mikroskopische, vierseitige Blättchen und verliert bei 130° $1\frac{1}{2}H_2O$. Das Bleisalz, $C_7H_4SO_7Pb + 2H_2O$, ist ein schwer lösliches Krystallpulver, das bei 130° $1H_2O$ verliert; das Kaliumsalz, $C_7H_4SO_7K_2 + H_2O$, krystallisiert in vierseitigen kleinen Prismen.

Pinner.

Ueber direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren von C. Brunner (*Monatshefte f. Chem.* 2, 458 — 467). Einwirkung von doppeltkohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon. Genau nach der oben beschriebenen Methode von Senhofer und Sarley hat Verfasser durch Erhitzen von 40 g Toluhydrochinon mit 130 g Kaliumbicarbonat, 110 g Wasser und 40 ccm einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfit in einem Terpentinölbade Homooxysalicylsäure, $C_8H_8O_4$, dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, aus der ätherischen Lösung mit Ammoniumcarbonat die Säure entfernt, die alkalische Flüssigkeit wieder angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute 40—45 pCt. vom angewendeten Toluhydrochinon. Die Säure krystallisiert aus Alkohol wasserfrei, aus heissem Wasser theils wasserfrei, theils mit $\frac{1}{2}H_2O$, ist erst in 1366 Theilen Wasser

von 8.2°, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid erst lasurblaue, dann grüne Färbung, reducirt alkalische Kupferlösung und neutrale Silberlösung und giebt mit Bleiacetat einen allmählich sich ausscheidenden krystallinischen, mit Bleisubacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Sie beginnt schon bei 185° Kohlensäure zu entwickeln und schmilzt unter Zerfall in Kohlensäure und Toluhydrochinon bei 206—210°. Das Baryumsalz, $(C_8H_7O_4)_2Ba + 2H_2O$, bildet feine Nadeln, die erst bei 130° $1H_2O$ verlieren; auch das Kalksalz, $(C_8H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$, beginnt erst oberhalb 100° langsam und unter Zersetzung Wasser abzugeben. Das Bleisalz, $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$, feine Nadeln, wird bei 140° wasserfrei, das Kaliumsalz, $C_8H_7O_4K$, auf Zusatz alkoholischer Kalilauge zur ätherischen Säurelösung erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich, nicht zerflüsslich, bräunt sich an der Luft schnell und schmilzt unter Zersetzung bei 210—215°. Das Natriumsalz ist eine strahlig krystallinische Masse. Der Aethyläther, $C_8H_7O_4 \cdot C_2H_5$, durch 20ständiges Kochen der alkoholischen Säurelösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure dargestellt, krystallisiert aus heissem Wasser in weichen, verfilzten Nadeln, die kaum in kaltem, schwer in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol sich lösen und bei 97—98° schmelzen. Die Homoxysalicylsäure giebt mit Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium u. s. w., keine fassbaren Produkte. Beim 4—5ständigen Erwärmen mit 4 Theilen Schwefelsäure auf 120—130° wird sie zu einem Dimethyltetraoxyanthrachinon, $C_{16}H_{12}O_6$, condensiert, welches nach dem Fällen der Reaktionsmasse mit Wasser und Ausziehen der getrockneten rothen Flocken mit Aceton, so lange dieses roth gefärbt wird, zurückbleibt. Das Chinon ist sehr schwer in Wasser, Weingeist und Aether, etwas mehr in heissem Aceton und Eisessig löslich und löst sich in Kalilauge in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit blauer Farbe. Im Kohlensäurestrom erhitzt, sublimirt es in rothen, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln. Es färbt Wolle und Seide blass violett. Bei der Destillation über Zinkstaub liefert es in geringer Menge einen bei 242° schmelzenden Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Dimethylanthracen. Neben dem Chinon entsteht bei der Condensation der Homoxysalicylsäure mit Schwefelsäure eine zweite, noch nicht näher untersuchte Substanz, die in gelbgrünen Nadeln sublimirt und in Kalilauge mit gelbrother Farbe sich löst.

Pinner.

Ueber Cyanoampher von A. Haller (*Compt. rend.* 98, 72). Es werden einige weitere Reaktionen des früher beschriebenen Cyanocampers mitgetheilt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° wird der Cyanoampher in Kohlensäure, Ammoniak und Campher zerlegt. Seine weingeistige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Gelbfärbung und unter Abspaltung von Blausäure zu der von Ber-

the lot beschriebenen Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$. (Nach Kachler soll jedoch diese Camphinsäure lediglich ein Gemenge von Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, und harzigen Produkten sein. P.) Bei der Oxydation liefert der Cyancampher unter Entwicklung von Blausäure Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

Pinner.

Untersuchungen über Conchinamin von A. C. Oudemans (*Monit. scientif.* 1881, 767—774). Durch ein Verfahren, dessen Einzelheiten sich nicht für einen Auszug eignen, hat der Verfasser das von Hesse entdeckte Conchinamin gewonnen, um seine Eigenschaften mit Hesse's Angaben (*diese Berichte X*, 2157) zu vergleichen. Er fand die Zusammensetzung ebenfalls $C_{19}H_{24}N_2O_2$, die Krystallform dem triklinischen System angehörend. Alkohol von 91 pCt. löst bei 19° 13.5 pCt., Alkohol von 41 pCt. nur 0.38 pCt. Conchinamin. Aether löst bei 15° 13.5 pCt. (nur 2.06 pCt. Chinamin), Benzol bei 18° 24.4 pCt., Schwefelkohlenstoff bei 18° 6.05 pCt. Der Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 123° gefunden. Goldsalz gegenüber verhält sich das Conchinamin wie das Chinamin. Durch Platinchlorid werden, wenn Säure zugegen ist, nur concentrirte Lösungen niedergeschlagen, während neutrale Lösungen durch säurefreies Platinchlorid auch in grösserer Verdünnung gelb gefällt werden. — Von Salzen des Conchinamins wurden folgende untersucht: Das Sulfat, $2(C_{19}H_{24}N_2O_2)H_2SO_4$, und das Chlorhydrat, $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$, sind sehr leicht löslich und kaum krystallisiert zu erhalten. Das Bromhydrat bildet wasserfreie, monokline Krystalle; das Jodhydrat wasserfreie Blättchen, löslich in 106 Theilen Wasser von 16° ; das Nitrat krystallisiert wasserfrei im rhombischen System und löst sich in 76 Theilen Wasser von 15° und 8.1 Theilen von 100° ; das Chlorat bildet wasserfreie Nadeln, die sich in 104 Theilen Wasser von 16° lösen; von dem Perchlorat, ebenfalls wasserfreien Nadeln, bedarf 1 Theil bei 15° 396 Theile Wasser zur Lösung. Das Chlorplatinat, $2(C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl)PtCl_4 + 3H_2O$, ein gelber Niederschlag, ist im trockenen Zustande haltbar, wird aber im feuchten Zustande an der Luft roth. Das Formiat, monokline, wasserfreie Krystalle, ist in 10.77 Theilen Wasser von 15° , das Acetat, tetragonale Krystalle der Combination $\infty P.P.$, in 10.11 Theilen von 18.5° löslich. Das Oxalat, $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 3H_2O$, rhombische Krystalle, bildet folgende Combinationen: $P.O.P.$, $\infty \check{P} \infty$, $\infty \check{P} \infty$ und $P.\check{P} \infty.\check{P} \infty.O.P.$ Seine Löslichkeit beträgt 1:82.33 in Wasser bei 17° . Wenn man dieses Salz auf 115° erhitzt, so schmilzt es und verliert 9.7 pCt. seines Gewichts. Aus der Lösung des Rückstandes wird dann durch Alkali eine Base gefällt, welche vom Conchinamin verschieden ist, vielmehr mit Hesse's Apochinamin identisch zu sein scheint. — Das weinsaure Salz des Conchinamins ist sehr leicht löslich.

Mylius.

Ueber den Methyläther des Morphins theilt O. Hesse (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 582) mit, dass er mittels Morphin-kalium denselben schon vor langer Zeit dargestellt habe. Er sei jedoch kein Codein (vergl. Grimaux, *diese Berichte XIV*, 1413), sondern ein Isomeres desselben, da er sich in folgenden Punkten von Codein unterscheide:

Salzaures β -Methylmorphin.

Krystallwasser, $2H_2O$, entweicht bei 100° .

Lange, seidenartige Nadeln.

Löslichkeit in Wasser bei 18° 1 : 10.8.

Die Lösung wird durch Alkali anfangs milchig getrübt, worauf sich ein öliger oder wenigstens amorph bleibender Niederschlag ausscheidet.

Ein neuerdings nach Grimaux's Angaben, nicht wie das obige mit Morphin-kalium, sondern mit Morphin-natrium dargestelltes salzaures Methylmorphin konnte durch fraktionirte Krystallisation in das oben beschriebene Salz und ein dem salzauren Codein näher stehendes, schwerer lösliches gespalten werden, welches sich nur durch geringeres Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -104.8^\circ$ vom salzauren Codein unterschied, dessen Rotationsvermögen -108.1° ist. Diesen Unterschied hält Hesse für ausreichend, um beide Körper als verschieden anzusehen. Er nennt daher das, was Grimaux als künstliches Codein bezeichnet, α -Methylmorphin.

Mylius.

Ueber die Morphinäther von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 67). Wie früher (vergl. *diese Berichte XIV*, 1413) bereits angegeben ist, hat Hr. Grimaux nachgewiesen, dass das Codein der Methyläther des Morphins ist und dass man leicht aus Morphin, Natriumhydrat und Alkylijodiden andere Aether des Morphins gewinnen kann. So sind jetzt mit Jodpropyl, Jodallyl, Epichlorhydrin und Aethylenbromid die entsprechenden Aether dargestellt, jedoch nur der Aethylenäther, der als Dicodethin bezeichnet wird, näher untersucht worden. Derselbe wird zunächst beim Fällen mit Kalilauge als harzige Masse niedergeschlagen, kann jedoch durch Lösen in kochendem 50 prozentigen Alkohol krystallisiert erhalten werden. Er bildet leichte, weisse, kleine Nadeln, ist leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, zersetzt sich unter Schwärzung und ohne zu schmelzen oberhalb 200° , färbt sich nicht mit Schwefelsäure, wird aber wie Codein selbst auf Zusatz von eisenchloridhaltiger Schwefelsäure bei 20° blau gefärbt. (Diese Blau-

Salzaures Codein.

Vom Krystallwasser, $2H_2O$, entweicht bei 100° nur $\frac{1}{2}H_2O$, der Rest erst bei 120° .

Kurze, weisse Prismen.

Löslichkeit bei 18° 1 : 23.8.

färbungen scheinen alle Morphinäther zu zeigen.) Seine Zusammensetzung ist $C_{36}H_{40}N_2O_6 = (C_{17}H_{18}NO_3)_2C_2H_4$. Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose, harte, leicht in Wasser lösliche Prismen. Beim Erhitzen von Morphin mit Natronlauge und dem von Henry beschriebenen Acetochlorhydrin, $CH_2Cl \cdot OC_2H_3O$, erhält man eine Base, $C_{17}H_{18}NO_3 \cdot CH_2OC_2H_3O$, Acetyloxocodein, welche weder durch fixe Alkalien, noch durch Ammoniak aus saurer Lösung gefällt, dagegen durch Soda als gummiartige Masse niedergeschlagen wird. Dieselbe zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser in Morphin, Formaldehyd und Essigsäure, und löst sich in kalter Schwefelsäure unter Purpurfärbung auf.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Bastfasern von E. T. Bevan und C. F. Cross (*Chem. News* 44, 64—65). Die Verfasser haben früher (*diese Berichte* XIII, 1998) die Ueberzeugung gewonnen, dass der, der aromatischen Gruppe angehörige Bestandtheil der Bastfasern den Gerbstoffen nahe steht. Diese Ansicht finden sie dadurch bestätigt, dass sie durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten haben. Als sie Jute mit Schwefelsäure bei 80—90° behandelten, erhielten sie durch Fällung mit Wasser eine schwarze Masse, welche durch Chlor in eine ähnliche chlorchinonartige Substanz verwandelt wurde, wie früher beschrieben. Baumwolle lieferte, mit Schwefelsäure bei 80° und nach dem Ausfällen mit Wasser mit einer kalten Mischung von Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt ähnliche Körper, von der Zusammensetzung $(C_{20}H_{16}Cl_4O_{10})$. Das Lignin scheint demnach der Cellulose sehr nahe zu stehen.

Mylius.

Darstellung von reinem Naphtalin von G. Lunge (*Chem. News* 44, 65). S. diese Berichte XIV, 1755.

Untersuchungen über den Inosit von Tanret und Villiers (*Ann. Chim. Phys.* (5) XXIII, 389). (Vergl. *diese Berichte* XII, 287). Aus den im August gesammelten Blättern der *Iuglans regia* erhielten die Verfasser auf trockne Blätter berechnet 0.3 pCt. ganz reinen Inosit, der in Zusammensetzung und Krystallform mit dem aus andern Quellen stammenden übereinstimmte. Am Inosit überhaupt machten sie folgende Beobachtungen. Sein Volumengewicht ist im krystallisierten Zustande bei 15° 1.524, im wasserfreien 1.752. Seine Löslichkeit (von Vohl sowie von Cloetta zu hoch angegeben) beträgt 1:10 bei 12°, auf krystallisierte Substanz berechnet. — Wenn Inosit in Salpetersäure gelöst und zur Trockne gedampft wird, so erhält man keine Oxalsäure oder Schleimsäure, sondern, vorausgesetzt dass man zuletzt im Wasserbade unter Röhren trocknet, einen Rückstand, der beim Auflösen in Wasser Kohlensäure, Stickstoff und Untersalpetersäure entbindet, auch wenn er zuvor mit Alkohol gewaschen

war. Dieser Rückstand, eine starke Säure, liefert gefärbte Salze und ist die Ursache der Scheerer'schen Reaktion auf Inosit (Abdampfen der Salpersäurelösung, Befeuchten des Rückstandes mit Chlorcalcium und erneutes Abdampfen, wodurch eine rothe Färbung entsteht).

Mylius.

Ueber die behauptete Identität von Paitin und Aspidospermin. P. N. Arata (*Gazz. chim.* XI, 246—248, Auszug) spricht sich dagegen aus, dass Paitin und Aspidospermin (nach Wolfberg) dasselbe sein sollen, indem er die zwischen beiden bestehenden Unterschiede hervorhebt, soweit dieselben aus den bisherigen Veröffentlichungen hervorgehen. Auf neue Versuche stützt er sich dabei nicht.

Mylius.

Chemische Untersuchung der *Persea Lingue* und des darin enthaltenen Tannins von P. N. Arata (*Gazz. chim.* XI, 245 aus *Annal. Soc. cient. Argentin.* X, 193). Die Rinde der *Persea Lingue* enthält 24.63 pCt. Tannin. Letzteres besitzt als Pulver eine röthlich weisse Farbe, welche an der Luft immer dunkler roth wird, hat bei 10° das Volumgewicht 1.352 und ist der Formel $C_{17}H_{17}O_9$ entsprechend zusammengesetzt. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzkatechin, mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure und Oxalsäure, mit Kalilauge gekocht (oder geschmolzen?) Phloroglucin und wahrscheinlich Protokatechusäure. — Im Allgemeinen ähnelt dieser Gerbstoff denen aus Quebracho, Catechu, Gambir und Kino, daher versucht wurde ein Catechin aus demselben zu gewinnen. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr wurde nur ein amorpher Körper erhalten, welcher Aehnlichkeit mit dem Gerbstoff selbst besass.

Mylius.

Ueber das in der *Castanea vesca* enthaltene Tannin von S. De Luca (*Gazz. chim.* 1881, 257. Referat). In allen Theilen des Baumes, ausgenommen die Samen, fand sich das Tannin verbreitet.

Mylius.

Ueber die Berberonsäure und deren Zersetzungprodukte von Hugo Fürth (*Monatsh. für Chem.* 2, 416 — 431). Die von Weidel durch Oxydation des Berberins mit Salpetersäure erhaltene und Berberonsäure genannte Pyridintricarbonsäure, $C_8H_5NO_6 + H_2O$, ist vom Verfasser eingehender studirt worden. Dieselbe giebt mit Eisenvitriol eine bluthrothe Färbung, mit Kupferacetat in sehr concentrirter oder in kochender Lösung einen bläulich grünen Niederschlag, mit Silbernitrat und Bleizucker weisse Niederschläge. Sie wird bei 215° roth, schmilzt bei 243° und giebt, wie die anderen Pyridincarbonsäuren, mit Salzsäure eine schon bei 100° sich zersetzende Verbindung. Von ihren drei Kaliumsalzen krystallisiert das neutrale Salz aus 50 procentigem Alkohol in grossen, harten, glänzenden, sehr zerfliesslichen Prismen, die leicht in Wasser, gar nicht in

absolutem Alkohol sich lösen und $C_8H_2NO_6K_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind. Das secundäre Salz, $C_8H_3NO_6K_2 + 3H_2O$, krystallisiert aus Wasser in glänzenden rhombischen Tafeln und ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich. Es verliert an der Luft $1H_2O$, die beiden anderen bei 150° . Das primäre Salz, $C_8H_4NO_6K + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet harte, gelbliche, glänzende Nadeln, ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, nicht in Alkohol löslich und wird bei 160° wasserfrei. Im Wasserstoffstrom auf 215° erhitzt, zersetzt sich die Berberonsäure in Kohlensäure und sublimirende Nicotinsäure, $C_6H_5NO_2$, über ihren Schmelzpunkt erhitzt in Kohlensäure und Isonicotinsäure (γ -Pyridincarbonsäure). Das secundäre Kaliumsalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 285° unter Entweichen von Kohlensäure und Nicotinsäure in neutrales, berberonsaures Kalium. Dagegen liefert das primäre Kaliumsalz beim Erhitzen auf 275° Kohlensäure und isonicotinsaures Kalium. Endlich gelang es dem Verfasser bei Anwendung der vor kurzem von Hoogewerff und van Dorp beschriebenen Reaktion (diese Berichte XIV, 974) durch Erhitzen der Berberonsäure mit Eisessig auf 140° eine neue Pyridindicarbonsäure, $C_7H_5NO_4$, zu gewinnen, die in feinen, weissen, glanzlosen Nadeln krystallisiert, bei 263° schmilzt, wenig in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, gar nicht in kaltem, sehr schwer in heißem Alkohol sich löst und mit Eisenvitriol keine Reaktion, mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, lichtbeständigen, mit Bleiacetat einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, mit Kupferacetat in kochender Lösung einen hellgrünblauen, beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder lösenden Niederschlag giebt. Ihr saures Kaliumsalz, $C_7H_4NO_4K + H_2O$, krystallisiert aus 50 prozentigem Alkohol in glanzlosen, zu Krusten vereinigten Nadeln, die sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich sind. Falls die von Böttinger in diesen Berichten XIV, S. 67 beschriebene Pyridindicarbonsäure sich nicht als identisch mit einer der früher dargestellten isomeren Säuren erweist, so ist die aus der Berberonsäure entstehende Dicarbonsäure die sechste, also die letzte der theoretisch vorhergesehenen Isomeren.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Laubmose von Ed. Treffner (Pharm. Zeit. f. Russl. 1881, 470—478 und 485—494). Zehn Mose aus verschiedenen Gattungen enthielten in lufttrockener Masse 1.9—6.39 pCt. Asche (sandfrei), 0.6—2.16 pCt. Fett, 0.65—2.81 pCt. Wachs und Chlorophyll, 0.35—0.7 pCt. Harz, 0.085—1.85 pCt. gerbstoffartige Substanz, 0.05—1.81 organische Säuren, 1.17—8.19 Glycose, 0.07 bis 3.01 Saccharose, 0.011—0.153 Ammoniak, 0.078—0.384 Salpetersäure, 0.71—4.5 wasserlösliche Eiweisskörper, 0.181—4.04 alkalilösliches Eiweiss, 3.54—5.3 alkaliumlösliche Eiweiskörper, 0.51 bis 2.41 Pararabin, 10.88—22.73 Cellulose und ausserdem 28.7—49

durch Chlorwasser zerstörbare unlösliche Substanz. Letztere erwies sich als von Lignin verschieden. — Die Eiweissubstanzen verhalten sich von denen der höheren Pflanzen insofern abweichend, als sie sehr schwer, die in Natronlauge unlöslichen gar nicht, durch Magensaft peptonisiert werden.

Mylius.

Untersuchung von *Fucus amylaceus* von H. Greenish (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1881, 501—507). In dem Zeylon-Agar-Agar wurde chemisch und mikroskopisch Amylum nachgewiesen, dessen Anwesenheit mehrfach bestritten worden ist. Die aus ihm durch Auskochen erhaltenen Gallerte, durch Waschen mit kaltem Wasser von Stärke befreit, enthielt nach Abzug von 4.43 pCt. Asche 45.55 pCt. Kohlenstoff und 5.99 pCt. Wasserstoff, etwa der Formel $4(C_6H_{10}O_5) - H_2O$ entsprechend. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, wird aber durch Schwefelsäure nicht in Stärke verwandelt, ist linksdrehend, liefert mit Säuren gekocht einen Zucker vom spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +80.6^\circ$, der nicht gährungsfähig ist, Schleimsäure liefert und demnach Arabinose zu sein scheint. Zwischen der Gallerte und der Arabinose liegt ein Zwischenprodukt, welches einige Eigenschaften des Dextrins, aber nur ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +33.1^\circ$ besitzt. Durch Salzsäure konnte aus der mit Wasser ausgekochten Alge ein Kohlehydrat gewonnen werden, welches sich vom Pararabin dadurch unterschied, dass es durch Kochen mit Säuren in gährungsfähigen Zucker überging. Endlich wurde noch Holzgummi (Thomsen) und Cellulose aufgefunden.

Mylius.

Ueber den giftigen Bestandtheil der Samen von *Lupinus albus* von G. Campani (Gazz. chim. XI, 237—240). Aus den Samen der weissen Lupine erhielt der Verfasser ein Alkaloid, welches unter einem Druck von 6—8 cm bei $161—178^\circ$ kaum flüchtig war, ein in Wasser und Alkohol lösliches Sulfat lieferte und auf Frösche nach Albertoni und Luciani, welche damit eingehende Versuche anstellten, giftig wirkte.

Ciro Bettelli (Gazz. chim. XI, 240) erhielt aus demselben Samen das Lupinin, indem er den durch Kochen erhaltenen wässrigen Auszug im concentrirten Zustande mit Kalk behandelte, das Filtrat eindampfte, mit Alkohol auszog, wiederum eindampfte und den Rückstand mit Aether erschöpfte. Das in letzteren übergegangene noch amorphe, wasserlösliche Alkaloid von basischer Reaktion auf Pflanzenfarben wird durch Tannin, Platinchlorid, Quecksilberchlorid gefällt, fällt und reducirt Goldlösung und Silbernitrat, krystallisiert aus Benzin ($50—90^\circ$) in Nadeln und lässt sich aus seiner alkalischen Lösung in Wasser durch Aether, Benzol und Chloroform ausschütteln. Das sehr bitre Alkaloid erwies sich giftig für Frösche, aber dem Menschen bei ziemlich hoher Dosis unschädlich.

Mylius.

Giftige Alkaloide und Amyloidkörper aus faulendem Eiweiss von F. Selmi (Gazz. chim. 1881, 254. Referat). Während der Fäulniss bei Abschluss der Lust sublimirte eine Substanz ähnlich der, welche bei Luftzutritt entsteht.

Aether entzog dem sauren Fäulnissprodukt eine in Wasser unlösliche, unangenehm aber nicht kadaverartig riechende Masse, welche sich bei geringer Wärme bräunt.

Alkohol schlägt neben Eiweisskörpern eine glykogenartige Substanz nieder. Glykosebildung wurde nicht beobachtet.

Bleieissig schlug eine Säure von essigartigem Geruch nieder, nach deren Ausfallen Kohlensäure die Bleiverbindung einer zweiten Säure fällte und Schwefelsäure einen dritten Bleiniederschlag hervorbrachte, welcher das Sulfat eines sehr giftigen akonitinartig wirkenden Alkaloids enthielt.

Absoluter Alkohol fällte aus der entbleiten Flüssigkeit dasselbe Alkaloidsulfat neben Ammonsulfat. Zugefügter Aether fällte von denselben Substanzen eine weitere Menge, sowie das Sulfat eines zweiten Alkaloids. Ausser Ammoniak konnten keine flüchtigen Basen unmittelbar erhalten werden. Der durch Aether bewirkte Niederschlag von Sulfaten, in Wasser gelöst und allgemach mit Alkohol versetzt, theilte sich in 2 Schichten, deren untere aus der gelbbraunen Lösung des Sulfats eines Alkaloids bestand, welches nach Verflüchtigung von beigemengten Ammoniak Coniingeruch besass, der durch Oxydationsmittel verstärkt wurde. Nach der Oxydation der Lösung der Sulfate durch Schwefelsäure und Bichromat und dem Uebersättigen mit Natronlauge konnte die coniinartig riechende Base mit Aether ausgeschüttelt werden.

Mylius.

Deux faits relatifs au décilène (essence de térébenthine) de M. E. J. Maumené (Compt. rend. 93, 77). Zum Verständniss der sehr kurz gefassten Abhandlung sind Specialkenntnisse erforderlich, welche den Referenten nicht zu Gebote stehen. Es muss daher auf das Original verwiesen werden.

Mylius.

Ueber Benzarsinsäuren und deren Derivate von W. La Coste (Ann. Chem. 208, 1—36). Die durch Oxydation der Tolytlarsinsäuren mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen Benzarsinsäuren, von denen die freie Monobenzarsinsäure, $C_6H_4 \cdot CO_3H \cdot AsO_3H_2$, nebst ihrem Kalium- und Silbersalz (in diesen Berichten XIII, 2176) bereits vom Verfasser beschrieben worden ist, werden ausführlicher beschrieben.

Das Calciumsalz der Benzarsinsäure, $C_6H_4 \cdot AsO_3H \cdot Ca + H_2O$, ist ein schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslicher Niederschlag; der Methyläther, $C_6H_4 \cdot AsO_3H_2 \cdot CO_2CH_3$, aus dem Silbersalz mittelst Jodmethyl dargestellt, bildet leicht in Alkohol, kaum

in Aether lösliche, unschmelzbare Krystallkrusten. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsaure geht die Benzarsinsäure in das Jodür, $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsJ_2$, über, welches aus Chloroform in gelben, bei 153° schmelzenden Nadeln krystallisiert, durch frischgefällttes Chlorsilber in harzartiges Chlorür, durch kochendes Wasser in benzarsenige Säure, $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot As(OH)_2$, übergeführt wird. Die benzarsenige Säure krystallisiert aus Wasser in feinen, farblosen Nadeln, schmilzt nicht beim Erhitzen und geht bei $145-160^{\circ}$ in das Anhydrid, $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsO$, über. Ihr Calciumsalz, $(C_7H_6AsO_4)_2Ca$, bildet perlmuttenglänzende Blättchen, ihr Silbersalz (bei 80° getrocknet, $C_6H_4 \cdot AsO \cdot CO_2Ag$, zusammengesetzt) ist ein weißer Niederschlag. Das Benzarsenchlorür, $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot AsCl_2$, entsteht außer aus dem Jodür mittelst Chlorsilber auch aus der Benzarsinsäure direkt, wenn man dieselbe in Phosphorchlorür einträgt, worin sie sich unter Zischen löst, das überschüssige Phosphorechlorür aus dem Wasserbad abdestillirt, den Rückstand in Benzol aufnimmt und das entstandene Phosphoroxychlorid durch tropfenweisen Wasserzusatz zersetzt. Die von der wässrigen Flüssigkeit getrennte Benzollösung liefert beim Eindampfen das Benzarsenchlorür in farblosen, bei $157-158^{\circ}$ schmelzenden Nadeln. — Das als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dibenzarsinsäure dienende *p*-Ditolytlarsenchlorür, $(C_7H_7)_2AsCl$, wurde durch Kochen von Quecksilberditolytl mit stark überschüssigem Tolytlarsenchlorür dargestellt, wobei es neben Tritolytlarsin entsteht. Es ist ein bei circa 240° siedendes Öl, zersetzt sich aber bei wiederholter Destillation in die Mono- und Tritolytlarsinverbindung. Durch Kochen mit Natriumcarbonat wird es nicht verändert, dagegen durch längeres Kochen mit weingeistiger Kalilauge in das Oxyd, $[(C_7H_7)_2As]_2O$, übergeführt, welches aus Aether in feinen, farblosen Nadeln krystallisiert, bei 98° schmilzt und bei höherer Temperatur in Tritolytlarsin übergeht. Durch Chlor wird das Ditolytlarsinchlorür in das Trichlorid, $(C_7H_7)_2AsCl_3$, verwandelt, welches seinerseits durch Wasser leicht in die Ditolytlarsinsäure, $(C_7H_7)_2AsO_2H$, umgesetzt wird. Die Ditolytlarsinsäure ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisiert daraus in kleinen, bei 167° schmelzenden Körnern. Das Silbersalz, $C_7H_7AsO_2Ag$, ist ein weißer Niederschlag. Durch Erwärmen der Ditolytlarsinsäure mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung auf $50-60^{\circ}$ erhält man die Dibenzarsinsäure, $(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2AsO_2H$, welche, aus dem Filtrat mittelst Salzsäure abgeschieden, feine, glänzende, unschmelzbare Blättchen bildet, kaum im Wasser, schwer in Alkohol sich löst und schlecht krystallisirende Salze liefert. Ihr Methyläther, $(C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)_2AsO_2H$, aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt, bildet schwach gelbgefärbte Krusten. Durch Erhitzen der Säure mit

Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhält man das nur undeutlich krystallisirende Dibenzarsenjodür, $(C_6H_4CO_2H)_2AsJ$, welches oberhalb 280° schmilzt, in Alkohol, Aether, Chloroform sich leicht löst und durch kochendes Wasser, besser durch Sodalösung, zu dibenzarseniger Säure, $(C_6H_4CO_2H)_2AsOH$, zersetzt wird. Letztere ist eine undeutlich krystallinische, schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Substanz, deren Calciumsalz $(C_6H_4CO_2)_2Ca \cdot AsOH + 2H_2O$ zusammengesetzt ist. — Das Tritolylarsin, $(C_7H_7)_3As$, durch Erhitzen von Tolytlarsenoxyd dargestellt, schmilzt bei 145° . Es nimmt nur sehr träge Chlor auf, ohne sich völlig in das Dichlorid, $(C_7H_7)_3AsCl_2$, zu verwandeln. Dieses Dichlorid löst sich eigenthümlicher Weise fast ohne Zersetzung in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als gelbliches, sehr langsam erstarrendes Oel ab. Durch alkoholische Kalilauge wird es in das nicht krystallisirende Tritolylarsinoxyd übergeführt. Die Tribenzarsinsäure, $(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3As(OH)_2$, lässt sich am besten direkt aus dem Tritolylarsin mittelst alkalischer Permanganatlösung darstellen. Dieselbe ist etwas in Wasser löslich, geht beim Erhitzen zunächst in ihr Oxyd über, um dann bei beginnender Zersetzung zu schmelzen. Das Kaliumsalz, $(C_6H_4CO_2K)_3 \cdot AsO$, bildet leicht lösliche Krusten, das entsprechend zusammengesetzte Kalksalz enthält 1—2 Moleküle H_2O . Die Reduktion der Säure mittelst Jodwasserstoffsäure erfolgt schwierig, die so zu erhaltende tribenzarsenige Säure oder Arsentribenzoësäure, $As(C_6H_4CO_2H)_3$, krystallisiert aus Aether in kleinen farblosen Nadeln, ihr Natriumsalz, $As(C_6H_4CO_2Na)_3 + 2H_2O$, in kurzen Nadeln. Ihr Silbersalz, $As(C_6H_4CO_2Ag)_3$, ist ein gallertartiger Niederschlag. — Verfasser hat auch, aber mit negativem Erfolg, die Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO_2H$, und die Aethylarsinsäure, $C_2H_5AsO_2H_2$, in gleicher Weise zu oxydiren versucht. Die Kakodylsäure wird von Kaliumpermanganat kaum angegriffen, die Aethylarsinsäure zum Theil zu Arseusäure und Essigsäure zerlegt, zum Theil völlig verbrannt. Zur Gewinnung der Aethylarsinsäure wurde zunächst Aethylarsenchlorür, $C_2H_5AsCl_2$, durch die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiäthyl dargestellt. Das Aethylarsenchlorür ist eine bei 156° siedende Flüssigkeit von schwachem obstartigem Geruch, greift Augen und Nase heftig an und bringt auf der Haut schmerzhafte Brandblasen hervor. Sein Dampf erzeugt Athemnoth, Ohnmacht und langdauernde Lähmung und Gefühllosigkeit der Extremitäten. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, liefert es die Aethylarsinsäure, welche kleine, farblose Krystalle bildet.

Pinner.

Über die Einwirkung von Metallen auf den α -Brompropiionsäureäthyläther von E. Scherks (*Monatsh. für Chem.* 2, 541

bis 546). Erhitzt man α -Brompropionsäureäther mit Zinkstaub auf 120°, so tritt heftige Reaktion ein, es entweicht Kohlenoxyd und es destillieren neben unangegriffener Substanz Bromäthyl und Propionsäureäther über, während im Rückstand neben Bromzink nur in äusserst geringer Menge das Zinksalz anscheinend der Dimethylbernsäure sich findet. Molekulares Silber wirkt ähnlich wie Zinkstaub, nur entsteht kein Kohlenoxyd.

Pinner.

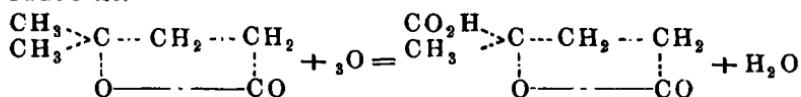
Untersuchnngen über die ungesättigten Säuren von Rudolph Fittig. Fünfter Theil. (Ann. Chem. 208, 37—121.) Als Fortsetzung seiner ausgedehnten Untersuchungen über die ungesättigten Säuren veröffentlicht Hr. Fittig meist unter den Namen seiner Schüler und Mitarbeiter sechs weitere Abhandlungen.

1. Ueber die Brenzterebinsäure von Carl Geisler (S. 37 bis 55). Zunächst wird eine Methode zur bequemeren Reindarstellung der Terebinsäure gegeben. Man oxydirt in der von Mielck (Ann. 180, 45) vorgeschriebenen Weise Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure, dampft die Masse auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz ein, füllt den schwarzen Rückstand noch heiss in einen geräumigen Kolben und oxydirt ihn zuerst mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, nachher unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure weiter, bis eine herausgenommene Probe keine Oxalsäurereaktion mehr giebt. Darauf verdünnt man mit ziemlich viel Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen Terephthalsäure, dampft ein und entzieht der schnell auskrystallisirenden Terebinsäure eine geringe Beimengung einer stickstoffhaltigen Säure durch einmaliges Schütteln mit Aether. Die Ausbeute beträgt 50 g Terebinsäure aus 1200 g Terpentinöl. — Um die Terebinsäure in Brenzterebinsäure überzuführen, ohne zu grosse Mengen von Lacton entstehen zu lassen, wird die Säure möglichst rasch destillirt, das Destillat mit Wasser übergossen und mit Baryhydrat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, mit Kohlensäure gesättigt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether vom Lacton befreit. Die wässrige Flüssigkeit wird darauf eingedampft, das sich ausscheidende teraconsaure Baryum (s. unten) entfernt, der Rückstand nach Verdünnung mit Wasser mit Schwefelsäure zersetzt und nun die Brenzterebinsäure durch Destillation im Dampfstrom übergetrieben. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat neutralisiert, das Kalksalz krystallisiert gelassen und schliesslich daraus die Säure mit mässig starker Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die reine Brenzterebinsäure ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, erstarrt nicht bei — 15° und ist schwer löslich in Wasser, auf dem sie aufschwimmt. Ihr Calciumsalz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisiert in glänzenden Prismen und verliert bei 100° $2\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 120°. Das Silbersalz, $C_6H_9O_2Ag$, ist ein weisser, in heissem

Wasser unter Schwärzung sich lösender Niederschlag. Bei der Destillation geht die Breuzterebinsäure theilweise, vollständig beim längeren Kochen am Rückflusskühler in das isomere Lacton $C_6H_{10}O_2$ über. Auch durch Bromwasserstoffsäure, sowohl gasförmige wie wässrige, wird sie in das Lacton $C_6H_{10}O_2$ übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich in heftiger Reaktion zu Dibromisocapronsäure, $C_6H_{10}Br_2O_2$, welche aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Krystallen anschiesst, bei $99-100^\circ$ schmilzt und schon durch kochendes Wasser, leichter durch Sodalösung zu einem neuen Lacton, Terelacton, $C_6H_8O_2$, zersetzt wird. Um das Terelacton darzustellen, setzt man zu der mit 5—6 Theilen Wasser übergossenen Dibromcapronsäure $1\frac{1}{2}$ Moleküle Na_2CO_3 , erwärmt nach beendigter Kohlensäureentwicklung 1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade, säuert mit Salzsäure an, macht die Flüssigkeit nach dem Erkalten wieder alkalisch und schüttelt sie mit Aether aus. Das Terelacton siedet bei 210° , erstarrt in niederer Temperatur und schmilzt dann bei $10-12^\circ$, löst sich erst in 4 Volumen Wasser und geht beim Kochen mit Barytwasser in das amorphe Barytsalz der Oxy säure, $C_6H_{10}O_3$, über. — Bei der trockenen Destillation der Terebinsäure entsteht neben der Brenzterebinsäure und dem Lacton $C_6H_{10}O_2$, auch eine mit der Terebinsäure isomere, aber zweibasische Säure, die Teraconsäure, $C_7H_{10}O_4$, die durch ihr, beim Kochen seiner Lösung sich abscheidendes Baryumsalz leicht isolirt werden kann. Dieselbe Säure entsteht leichter durch Einwirkung von Natrium (oder Natriumäthylat) auf Terebinsäureäther. Sie krystallisiert in grossen asymmetrischen Krystallen, schmilzt unter Wasserabspaltung und Uebergang in ihr Anhydrid bei $161-163^\circ$ und wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure wieder in Terebinsäure zurückverwandelt. Die Lösung ihres Ammoniumsalzes bleibt auf Zusatz von Chlorbaryum klar, aber beim Erwärmen scheidet sich das in kaltem, wie in heissem Wasser sehr wenig lösliche Baryumsalz, $C_7H_8O_4Ba$, in glänzenden Krystallen ab. Das Calciumsalz, $C_7H_8O_4Ca$, scheidet sich schon nach längerem Stehen der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniaksalzes in der Kälte als sandiges, sehr wenig lösliches Pulver ab.

2. Weitere Mittheilungen über das Lacton der Isocapronsäure von Jul. Bredt (S. 55—66). Das schon früher beschriebene bei 207° siedende Lacton löst sich bei 0° in 2 Volumen Wasser auf; schon bei gelindem Erwärmen trübt sich diese Lösung, wird bei $30-40^\circ$ undurchsichtig wie Milch, klärt sich aber bei weiterem Erwärmen allmählich wieder, um bei 80° vollkommen klar zu sein. Selbst nach längerem Kochen mit Baryumcarbonat geht das Lacton nur zum kleineren Theil (ca. $\frac{1}{2}$) in das Salz der Oxyisocapronsäure, $C_6H_{12}O_3$, über. Diese Säure selbst ist in niederer Temperatur existenzfähig, zerfällt aber schon im Exsiccator allmählich in Wasser

und das Lacton. Durch Natrium wird das Lacton unter Wasserstoffentwicklung in die Natriumverbindung, $C_6H_9O_2Na$, übergeführt, welche an der Luft rasch zerfliesst und durch Wasser zersetzt wird. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird das Lacton, $C_6H_{10}O_2$, unter Bildung von etwas Essigsäure im Wesentlichen zu einer Säure, $C_6H_8O_4$ oxydiert, welche die Lactonsäure der Methyloxyglutarsäure ist:



Diese Lactonsäure bildet farblose, leicht zerfliessliche Krystalle, schmilzt bei $68-70^\circ$ und wird schon durch kurzes Kochen mit Calciumcarbonat in das Salz der Methyloxyglutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, übergeführt. Dieses Calciumsalz, $C_6H_8O_5Ca + 7H_2O$, scheidet sich in gut ausgebildeten Nadelbüscheln aus, das Silbersalz, $C_6H_8O_5Ag_2$, ist ein sehr voluminöser Niederschlag.

Ueber die Darstellung des Lactons $C_6H_{10}O_2$ aus Isocapronsäure vergl. diese Berichte XIII, 748.

3. Ueber das Lacton der normalen Capronsäure von Rud. Fittig und Edv. Hjelt (S. 67-71). Auch bei der Zersetzung der aus Hydrosorbinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnenen Bromcapronsäure durch Kochen mit Wasser am Rückflusskübler entsteht als Hauptprodukt ein neutrales Lacton, das Caprolacton. Zu seiner Gewinnung wird die Flüssigkeit mit Alkalicarbonat schwach alkalisch gemacht und das Lacton mit Aether ausgeschüttelt. Es ist eine klare, schwach riechende Flüssigkeit, siedet bei 220° , ist bei 0° in 5-6 Theilen Wasser löslich und zeigt in dieser Lösung beim Erwärmen genau dasselbe Verhalten wie das Isocaprolacton. Beim Kochen mit Barytwasser liefert es das nur als Gummi zu erhaltende Baryumsalz der Oxycapronsäure, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, bei der Oxydation mit mässig starker Salpetersäure im Wesentlichen Bernsteinsäure.

4. Ueber die Terpenylsäure, Teracrylsäure und das Heptolacton von Rud. Fittig und Otto Krafft (S. 71-91). Ueber die Darstellung der bei der Oxydation des Terpentinöls mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstehenden Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, und deren Zersetzung bei der trockenen Destillation in ein neutrales Öl, $(C_7H_{10}O$ oder $C_7H_{12}O?$), und in Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, ist das Wesentlichste bereits (diese Berichte X, 521 und 1659) mitgetheilt. Dass die Terpenylsäure eine Lactonsäure ist, geht aus ihrer Umwandlung in die Diaterpenylsäure (diese Berichte X, 1659) hervor. Beim Schmelzen der Teracrylsäure mit Kaliumhydrat entsteht fast nur Essigsäure. Setzt man Teracrylsäure zu dem gleichen Volu-

men rauchender Bromwasserstoffsäure, so findet klare Lösung statt; bald scheidet sich aber auf der Oberfläche ein Oel ab, das Anfangs an Volumen zunimmt, nach mehreren Stunden aber wieder abnimmt und dann ganz verschwindet. Hierbei geht die Teracrylsäure glatt in das mit ihr isomere Lacton, $C_7H_{12}O_2$, über. Durch Neutralisation der mit Wasser verdünnten Lösung und Ausschütteln mit Aether gewonuen, ist das Heptolacton ein klares, bei 0° erstarrndes, bei 11° schmelzendes, bei 220° siedendes Oel, das sich erst in 12 Volumen Wasser löst und in dieser Lösung die Eigenthümlichkeit der anderen Lactone zeigt. Beim Kochen mit Barytwasser liefert es amorphes oxyheptylsaures Baryum, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, aus welchem das Silbersalz, $C_7H_{13}O_3Ag$, als weisser, lichtbeständiger, in heissem Wasser schwer löslicher und daraus in harten Prismen krystallisirender Niederschlag gewonnen werden kann. Ein Brom-additionsprodukt der Teracrylsäure war nicht in reinem Zustande zu erhalten.

5. Ueber die Allylessigsäure und das Valerolacton von Alfred Messerschmidt (S. 92—104) (vergl. diese Berichte XIII, 955). Mittelst der Acetessigäthersynthese wurde Allylessigsäure dargestellt und diese durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Bromvaleriansäure, $C_5H_9BrO_2$, welche wie ein Reduktionsversuch mit Natriumamalgam zeigte, von der Normalvaleriansäure sich ableitet, übergeführt. Die Bromvaleriansäure, eine farblose, bei -15° nicht erstarrnde Flüssigkeit, geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskübler in das Valerolacton, $C_5H_8O_2$, über, welches bei $206-207^\circ$ siedet, bei -18° nicht erstarrt, bei der Oxydation mit Salpetersäure wesentlich Bernsteinsäure liefert und durch Kochen mit Barytwasser in oxyvaleriansaures Baryum, $(C_5H_9O_3)_2Ba$, mit Calciumcarbonat in oxyvaleriansaures Calcium, beides amorphe Salze, übergeführt werden kann. Mit Brom vereinigt sich die Allylessigsäure zu Dibromvaleriansäure, $C_5H_8Br_2O_2$, welche in farblosen, bei $57-58^\circ$ schmelzenden Blättchen krystallisirt, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Allylessigsäure sich zurückverwandelt und beim Kochen mit Wasser zunächst in Bromvalerolacton, $C_5H_7BrO_2$, dann anscheinend in ein bromfreies Lacton sich verwandelt. Das Bromvalerolacton, eine schwach gelbliche, bei -15° nicht erstarrende Flüssigkeit, giebt beim Kochen mit Barytwasser amorphes dioxyvaleriansaures Baryum, $(C_5H_9O_4)_2Ba$.

6. Ueber eine einfache Darstellungsweise und die Constitution des Valerolactons von Ludw. Wolff (S. 104—110). Um Gewissheit darüber zu erlangen, dass die Constitution des Valerolactons $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ ist, hat Verfasser mit Erfolg dieses



Lacton durch Reduktion der Lävulinsäure,



die sowohl aus Zucker wie mittelst der Acetessigäthersynthese dargestellt wurde, zu gewinnen versucht. Man trägt in eine gut gekühlte 2prozentige Lösung von Lävulinsäure nach und nach überschüssiges Natriumamalgam ein, säuert nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, kocht einige Minuten am Rückflusskühler, macht mit Alkalicarbonat alkalisch und schüttelt mit Aether aus. Man erhält so das Valerolacton in fast berechneter Menge. Lässt man dagegen auf mit Schwefelsäure stets sauer gehaltene Lävulinsäurelösung Natriumamalgam einwirken, so geht die Reduktion weiter und man erhält lediglich Normalvaleriansäure, deren Darstellung nach dieser Methode die bequemste zu sein scheint.

7. Ueber die Constitution der Lactone und ihre Bildung aus den Additionsprodukten der ungesättigten Säuren von Rud. Fittig (S. 111—121). In dieser rein theoretischen Abhandlung wird als ziemlich erwiesen angenommen, dass die Bromwasserstoffadditionsprodukte der ungesättigten Säuren, in denen das Brom zur Carboxylgruppe in der β -Stellung sich befindet, also $\text{X---CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$, durch Wasser und Basen unter Kohlenäsäureabspaltung zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen zersetzt werden, während diejenigen Additionsprodukte, bei denen das Brom zur Carboxylgruppe die γ -Stellung einnimmt, also



unter denselben Bedingungen Lactone liefern.

Pinner.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromamylen von G. Bouchardat (*Compt. rend.* 98, 316). Schüttelt man bei 115° siedendes Bromamylen mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so tritt Wärmeentwicklung ein und nach 24 Stunden lagert sich unterhalb der Schwefelsäure eine tiefbraune schwere Flüssigkeit ab, die durch Destillation im verdünnten Raum gereinigt, sich als Amylenbromid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$, erweist. Die auf diesem Bromid lagernde Flüssigkeit liefert nach dem Verdünnen mit 10 Theilen Wasser und wiederholtem theilweisem Fraktioniren ein leichtes Oel, welches nach dem Trocknen bei $76—81^{\circ}$ siedet, das specifische Gewicht 0.832 bei 0° besitzt, angenehm riecht und die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ hat. Es ist ein Keton, verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert bei der Oxydation Essigsäure und eine Buttersäure. Hr. Bouchardat glaubt, dass diese Reaktion nach folgenden Gleichungen verlaufe:

1. a) $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} = \text{HBr} + \text{C}_5\text{H}_8$
- b) $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} + \text{HBr} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$
2. $\text{C}_5\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}.$

Pinner.

Vereinigung der unterchlorigen Säure mit den Propargylverbindungen von L. Henry (*Compt. rend.* 98, 388). Um zu ungesättigten secundären und tertiären Alkoholen zu gelangen, hat Hr. Henry auf Propargylmethyl- und -äthyläther 1 Molekül unterchlorige Säure einwirken lassen, jedoch hierbei die Beobachtung gemacht, dass unabhängig von den angewandten Mengenverhältnissen stets 2 Moleküle ClOH mit 1 Molekül $C_3H_3(OCH_3)$ u. s. w. sich vereinigen. Es entsteht ein schweres, wenig in Wasser lösliches Oel, welches anfangs farblos ist, sich allmählich ganz schwarz färbt und unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbar ist. Die Constitution der entstandenen Verbindungen $C_3H_3 \cdot OCH_3$ oder $C_3H_3 \cdot OC_2H_5 + 2HClO$ glaubt Verfasser durch die Formeln $CH_2(OCH_3) \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)_2$ oder $CH_2OCH_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CHCl_2$ u. s. w. ausdrücken zu müssen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper von J. Kachler (*Monatsh. für Chem.* 2, 558—563). Monobromessigsäure wird selbst von starker Salpetersäure nur sehr schwer angegriffen und dann anscheinend völlig verbrannt. Aethylenbromid wird von rauchender Salpetersäure, wobei man zuerst erwärmt und die darauf eintretende heftige Reaktion durch äussere Kühlung mässigt, zu Bromessigsäure oxydirt. Bromisobuttersäure liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure α -Oxyisobuttersäure. (In den beiden letzten Fällen entsteht zugleich ein leicht flüchtiges, durch Wasser zersetzbares Oel, wahrscheinlich Nitrosylbromür NOBr).

Pinner.

Zur Kenntniss der Dichinoline von H. Weidel (*Monatsh. für Chem.* 2, 491—506). Verfasser hat nach der Methode von Anderson durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin das Dichinolin, $C_{18}H_{14}N_2$, darzustellen versucht (vergl. Williams, *diese Berichte* XIV, 1110). 100 Theile Chinolin wurden mit 15 Theilen Natrium auf 192° erhitzt und 2—3 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Das dunkelgefärbte, harzige Reaktionsprodukt wurde zur Abscheidung des Natriums in heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Wasser, so lange sich dieses braun färbte, ausgeschüttelt, im Wasserbad vom Benzol befreit und dann destillirt. Der oberhalb 360° siedende Anteil, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde von einer dickflüssigen, ölichen Substanz durch Absaugen befreit, wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, schliesslich die Base durch Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt. So wurde eine als α -Dichinolin bezeichnete Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2$ gewonnen. Dieselbe krystallisiert in perlmutterglänzenden, monosymmetrischen Blättchen ($a:b:c = 1.37 : 1 : 1.32$), ist unlöslich in Wasser, ziemlich in der Wärme in Aether, Benzol und Chloroform, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol

löslich, schmilzt bei 175.5° (die sublimirte Substanz bei $176-177^{\circ}$), siedet oberhalb 400° und bildet meist schon durch Wasser zersetzbare Salze. Das Sulfat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, bildet harte Körner, das Chlorhydrat, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl + 4H_2O$, lange, fast farblose, asbestähnliche Nadeln, die bei 100° das Wasser und 1 HCl verlieren; das Platindoppelsalz, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$, ist ein röthlichgelber, das Golddoppelsalz, $C_{18}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Jodmethyl verbindet sich das α -Dichinolin allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100° und man erhält die Verbindung $C_{18}H_{12}N_2 \cdot CH_3J$ in kleinen, stark glänzenden, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln, die bei 200° sich bräunen und bei $280-286^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Verschiedene Versuche, das α -Dichinolin zu oxydiren, ergaben negative Resultate. — Bei der Darstellung von Chinolin aus Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) entsteht neben dem Chinolin (welches übrigens durch Natrium in dasselbe α -Dichinolin übergeführt wird) in geringer Menge ein mit dem α -Dichinolin isomerer Körper, der schon von Königs (*diese Berichte XII*, 273) beobachtet, aber als Carbazol angesprochen worden ist und der bei 192.5° schmilzt. Derselbe ist wahrscheinlich identisch mit der von Japp und Graham (*diese Berichte XIV*, 1287) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin erhaltenen und als Dichinolylin bezeichneten Verbindung $C_{18}H_{12}N_2$ vom Schmelzpunkt 191° . — Mit rauchender Schwefelsäure auf 170° mehrere Stunden erhitzt, gibt das α -Dichinolin in eine Disulfosäure über, die beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser in mikroskopischen Nadeln sich abscheidet. Das Kaliumsalz, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + 5H_2O$, krystallisiert aus 50 prozentigem Weingeist in seidenglänzenden Nadeln, besitzt intensiv bitteren Geschmack und färbt sich am Licht hellgelb. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht es in das schlecht krystallisirende und an der Luft leicht veränderliche Hydrat, $C_{18}H_{10}N_2(OH)_2$, über. — Ausser dem Dichinolin, dessen Ausbeute ca. 34—38 pCt. beträgt, konnten unter den Einwirkungsprodukten des Natriums auf Chinolin keine krystallisirbaren Substanzen isolirt werden.

Pinner.

Synthetische Versuche in der Chinolinreihe v. A. Schlosser und Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 2, 518—538). In Fortsetzung der von Skraup aufgefundenen Synthese des Chinolins durch Erhitzen eines Gemenges von Nitrobenzol, Anilin und Glycerin mit Schwefelsäure, haben Verfasser aus den drei Nitro- und Amidobenzösäuren die entsprechenden Chinolincarbonsäuren dargestellt. Diese Säuren, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthalten, werden zum Unterschiede von denjenigen, bei welchen die Carboxylgruppe im Pyridinkern sich befindet, als Chinolinbenzcarbonsäuren bezeichnet.

1. Metachinolinbenzcarbonsäure, $C_{10}H_7NO_2$. 18 Theile *m*-Nitrobenzoësäure, 30 Theile *m*-Midobenzoësäure und 50 Theile Glycerin wurden mit 40 Theilen englischer Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflusskübler erhitzt, der mit Wasser verdünnte Kolbeninhalt mit Baryt genau neutralisiert, das Filtrat mit Silbersalz gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung eingedampft. Das so gewonnene salzaure Salz wurde umkristallisiert, durch Wasser zerlegt und die *m*-Chinolinbenzcarbonsäure umsublimirt. Sie ist ein krystallinisches Pulver, unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, spurenweise in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie schon vor dem Schmelzen und bildet beißend riechende Dämpfe. Sie schmilzt oberhalb 360° . Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, $C_{10}H_6NO_2 \cdot Ag + 2 H_2O$, mit Bleiessig einen weissen, flockigen, beim Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag; mit Chlorcalcium weisse, aus Nadeln bestehende Fällung der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + C_{10}H_7NO_2 + 6 H_2O$; mit Kobaltnitrat nach längerem Stehen rosafarbene Prismen, mit Kupferacetat einen lichtgrünen, amorphen Niederschlag, der sich allmählich in blau-violette Krystalle, $C_{10}H_6NO_2 \cdot CuOH + 2 H_2O$, umwandelt. Die salzaure Verbindung, $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, bildet lange, farblose Nadeln, die durch Wasser sofort zersetzt werden; das Platinsalz, $C_{10}H_7NO_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet gelbe, mikroskopische Blättchen.

2. Parachinolinbenzcarbonsäure wurde in ähnlicher Weise dargestellt. Ein grosser Theil der Säure scheidet sich als Sulfat beim Erkalten des Reaktionsprodukts aus. Die freie Säure ist ein weisses Pulver, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, sintert bei 260° zusammen, erweicht bei ca. 280° , brännt sich und schmilzt bei 291 bis 292° , sublimiert aber schon vor dem Schmelzen. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat in der Kälte einen weissen, gelatinösen, in der Hitze pulverigen Niederschlag, mit Kobaltnitrat röthliche, mit Nickelnitrat grünliche flockige Fällung, mit Kupferacetat grünlich blauen, wenig krystallinischen, mit Eisenchlorid leberbraunen, flockigen, mit Eisenvitriol grünlichen flockigen Niederschlag. Durch Kaliumchromat entstehen gelbe, körnige Krystalle, durch Chlorbaryum sofort weisse Nadelchen (die Metasäure giebt mit Chlorbaryum auch nach längerem Stehen keine Fällung). Das Silbersalz ist $C_{10}H_6NO_2 \cdot Ag$, das Calciumsalz $(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 2 H_2O$ zusammengesetzt. Das salzaure Salz, $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet lange Nadeln, die in der Mutterlauge allmählich zu einem Krystallpulver zerfallen. Das Platinsalz scheidet sich wasserfrei in Nadeln, die bald in grosse Blätter übergehen, aus.

3. Orthochinolinbenzcarbonsäure wurde durch dreistündiges Erhitzen von 9 Theilen *o*-Nitrobenzoësäure, 15 Theilen Amidosäure, 20 Theilen Glycerin und 25 Theilen Schwefelsäure dargestellt, das verdünnte Reaktionsprodukt mit Chlorbaryum genau ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Das so gewonnene salzaure Salz wird mit der berechneten Menge Ammoniak zersetzt. Die freie Säure kry-stallisiert in weissen, weichen Nadeln, ist ziemlich in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 186—187.5° und sublimirt erst nach dem Schmelzen. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Blei- und Silbersalzen weisse, krystallinische Niederschläge; durch Kobaltsalze entstehen fleischrothe, feine Nadelchen, durch Nickelsalze apfelgrüne Schüppchen, durch Eisenchlorid bräunliche Flocken, die bald in ein gelbes Pulver übergehen, durch Eisenvitriol zunächst dunkelpurpurrothe Färbung, dann purpurrother, krystallinischer Niederschlag, durch Kaliumbi-chromat lange, gelbe Nadeln. Das salzaure Salz, $C_{10}H_7NO_2 \cdot HCl$, ist ziemlich leicht in Wasser löslich. Seine Lösung in heissem Wasser lässt beim Verdunsten das basische Salz, $(C_{10}H_7NO_2)_2 \cdot HCl$, in grossen, glänzenden, asymmetrischen Prismen auskrystallisiren. Das Platinsalz ist wasserfrei und sehr schwer in Wasser löslich. Das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_2Ag$, ist ein weisses Krystallpulver, das Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$, bildet hellblaue, feine Nadelchen.

Piinner.

Über einige Phtalsäurederivate von O. Miller (*Ann. Chem.* 208, 223—248). Wie bereits in diesen Berichten (XI, 393, 992, 1191) vom Verfasser mitgetheilt worden ist, entstehen beim Nitiren der Phthal-säure zwei Nitrosäuren, die jetzt als α - und β -Nitrophtalsäure von einander unterschieden werden. Die Trennung beider Säuren bewirkt Verfasser in der Weise, dass er das durch Erwärmen von Phtalsäure mit 3 Theilen Salpeterschwefelsäure erhaltene Reaktionsprodukt mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser verdünnt, den nach 12ständigem Stehen filtrirten Niederschlag mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet und durch UmkrySTALLISIREN des Rückstandes aus Wasser zunächst den grösseren Theil der α -Nitrophtalsäure abtrennt. Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand in $1\frac{1}{2}$ Theilen Alkohol gelöst, durch Einleiten von Salzsäure der Neutraläther der β -Säure dargestellt (die α -Säure liefert hierbei nur sauren Aether) und derselbe nach dem Waschen mit Wasser und Soda durch absolut-alkoholische Kalilauge verseift. — Die β -Nitrophtalsäure kry-stallisiert anscheinend mit 1 Molekül H_2O in leicht verwitternden Krystallen, schmilzt bei 161°, erstarrt bei 118—119° und geht oberhalb 165° in ihr bei 114° schmelzendes Anhydrid über. Das Kaliumsalz, $C_8H_3NO_6K_2$, bildet leicht in Wasser, kaum in Alkohol lösliche Tafeln, das Silbersalz, $C_8H_3NO_6Ag_2$, ist ein weisser Niederschlag, desgleichen das mit wechselndem Wassergehalt kry-stallisirende Baryumsalz, welches beim

Kochen mit Wasser zum Theil in saures Salz übergeht. Ein gleiches Verhalten zeigt das Zinksalz. Der neutrale Aethyläther, $C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$, schmilzt bei 34° , der saure Aether bei 127 bis 128° . Bei der Reduktion der β -Nitrophtalsäure entsteht zunächst die Zinnverbindung der Amidosäure, welche dann bei der Entzinnung zu m -Amidobenzoësäure sich zersetzt. — Die α -Nitrophtalsäure zerfällt schon unter ihrem Schmelzpunkt (218°) in Wasser und Anhydrid, ihr Silber- und Zinksalz sind wasserfrei und kaum in Wasser löslich, ihr neutraler Aethyläther schmilzt bei 45° , ihr saurer Aethyläther bei 110.5° . Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure verhält sie sich wie die β -Säure. Die Gewinnung von α - und β -Amidophtalsäureäther und Oxyphtsäure ist bereits in diesen Berichten beschrieben.

Pinner.

Beiträge zur Kenntniß des Catechins von C. Etti (*Monatsh. für Chem.* 2, 547—557). Eine wiederholte Untersuchung des Catechins aus Gambir- und aus Pegucatechu, wobei die Substanz über Schwefelsäure getrocknet wurde, führte zu denselben Zahlen, die von Zwenger (*Ann.* 37, 320) für bei 100° getrocknetes Catechin aus Gambircatechu erhalten worden sind, nämlich $C_{18}H_{18}O_8$. Beim Trocknen auf 100° im Wasserstoffstrom spaltet das Catechin schon Wasser ab, ebenso beim Erhitzen auf 110 — 115° , schmilzt bei 140° , löst sich aber nach dem Erkalten noch völlig in Wasser und lässt unverändertes Catechin aus der Lösung krystallisiren. Bei 150 bis 160° verliert es noch eine sehr geringe Menge Wasser, ist jedoch nun nicht mehr in Wasser, wohl aber in verdünntem Weingeist löslich und wird durch Leimlösung daraus gefällt. Seine Zusammensetzung ist jetzt $C_{36}H_{34}O_{15}$. Bei 170 — 180° verliert dieses Anhydrid abermals Wasser und geht in $C_{36}H_{32}O_{14}$, bei 190 — 200° endlich in $C_{36}H_{30}O_{13}$ über. Die Lösung des Catechins in verdünntem Weingeist gibt mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid einen rothen, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{18}H_{16}O_8$.

Mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° erhitzt, liefert es neben rotem Anhydrid lediglich ein Gemenge von Brenzcatechin und Phloroglucin. Diese beiden Verbindungen entstehen ferner beim vorsichtigen Zersetzen des Catechins mit schmelzendem Kali. Es muss demnach das Catechin als aus 2 Molekülen Phloroglucin und 1 Molekül Brenzcatechin entstanden aufgefasst werden.

Das vom Verfasser früher untersuchte Catechin, für welches die Formel $C_{19}H_{18}O_8$ aufgestellt worden war, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_8$ und wäre somit ein Methylderivat von dem jetzt untersuchten Catechin.

Pinner.

Ueber einige Reaktionen des Morphiums und seiner Verwandten von E. Grimaux (*Compt. rend.* 98, 217). Unter Be-

nutzung der von Baeyer angegebenen Methode der Condensation von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Verfasser Morphin und dessen Aether, Codein, Codoethylin, Aethylenmorphin u. s. w., mit Methylenacetochlorhydrin $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$ und überschüssiger Schwefelsäure zusammengebracht und bei allen dieselben Farbenerscheinungen beobachtet. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rosenroth, dunkelt aber schnell nach und ist nach einigen Minuten wie eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung gefärbt. Verdünnt man die Lösung nach 24 Stunden mit Wasser und fällt mit Ammoniak, so erhält man eine gelbe, leicht in Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol lösliche amorphe Base, die durch Schwefelsäure, sich sofort purpurviolett färbt. Etwas anders verhält sich das Thebaïn, welches als Vinylmorphin aufgefasst werden könnte und welches bei der Behandlung mit nascirendem Aldehyd und Schwefelsäure sofort sich roth, nicht violett färbt. Allein auch das freilich nur in gummiartigem Zustande gewonnene Codallylin verhält sich genau wie das Thebaïn, so dass es scheint, als ob nur diejenigen Aether des Morphins, welche gesättigte Alkylradikale enthalten, die Violettfärbung zu zeigen vermögen.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde von F. Strohmer (*Monatsh. für Chem.* 2, 539—540). Verfasser hat gelegentlich einer Untersuchung über Fichtenrindengerbsäure in der Fichtenlohe Ellagsäure, aber keine Gallussäure aufgefunden und glaubt daher die Ellagsäure als in der Rinde von *Abies excelsa* präexistirend annehmen zu müssen.

Pinner.

Ueber die Bestandtheile des Copaiabalsams (Maracaibo) und die käufliche sogenannte Copaiava- und Metacopaiavasäure von Rich. Brix (*Monatsh. für Chem.* 2, 507 — 517). Verfasser hat durch Destillation des Copaiabalsams im Dampfstrom das Copaiavöl isolirt, welches nach wiederholtem Erhitzen mit Natrium bei 250 bis 260° siedet, bei 17° das specifische Gewicht 0.892, das Brechungsvermögen 1.503 besitzt und (durch Dampfdichtebestimmung controllirt) $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ zusammengesetzt ist. Ausser diesem Terpen wurde aus der mit Natrium erhitzten Flüssigkeit ein tief blaues Oel gewonnen, welches durch vorsichtige Destillation von dem Terpen getrennt die Zusammensetzung $3\text{C}_{20}\text{H}_{32} + \text{H}_2\text{O}$ zeigte, bei $252—260^{\circ}$ siedete und durch Phosphorsäureanhydrid in das farblose Terpen übergeführt werden konnte. Das Terpen selbst giebt mit Salzsäuregas kein festes Chlorhydrat und liefert bei der Oxydation Essigsäure und Terephthalsäure. Aus dem vom ätherischen Oel getrennten Harze konnte nur in äusserst geringer und zur Untersuchung nicht hinreichender Menge ein kristallisirbarer Körper gewonnen werden, der als die von Strauss beschriebene Metacopaiavasäure angesprochen wird. — Schliesslich

wird erwähnt, dass die im Handel vorkommende sogenannte Copaiava- oder Metacopaiavasäure, welche gut krystallisiert, nicht aus dem Copaiava-balsam, sondern dem Gurjunbalsam gewonnen wird, $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt ist, bei $126 - 129^\circ$ schmilzt, durchaus keine sauren Eigenschaften besitzt und einen bei $74 - 75^\circ$ schmelzenden Diacetyl-äther liefert.

Pinner.

Ueber das Vorkommen von Citronensäure und Aepfelsäure im Chelidonium majus von Ludw. Haitinger (*Monatsh. f. Chem.* 2, 485—490). Verfasser hat gefunden, dass im Kraut von Chelidonium majus außer den früher constatirten Säuren Chelidonsäure und Aepfelsäure (die entgegen den Angaben von Lietzenmayer identisch ist mit der gewöhnlichen Aefelsäure) in erheblicher Menge auch Citronensäure enthalten ist.

Pinner.

Ueber die Zuckersubstanz in den Körnern von Soja hispida von A. Levallois (*Compt. rend.* 93, 281). Die vom Verfasser aus den Körnern von Soja hispida isolirte Zuckerart ist eine schwammige, sehr zerfließliche Substanz, die alkalische Kupferlösung erst nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren reducirt, das Rotationsvermögen von ca. $+115^\circ$, nach der Inversion von ca. 35° besitzt, durch Hefe schnell in Gährung versetzt wird und bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure liefert. Verfasser hält diese Substanz für eine besondere Zuckerart.

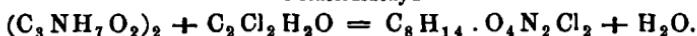
Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohole von A. Goldberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 97). Wenn man Chlorkalk (1 Mol.) mit absolutem Aethylalkohol (1 Mol.) möglichst gleichmäßig durchfeuchtet, so tritt nach einigen Minuten Selbsterwärmung des Gemenges ein und neben unverändertem Alkohol destillirt ein grünliches Oel über, welches sich in der Vorlage durch den Einfluss des Lichts oder der Wärme unter Abgabe von Chlor-, Unter-chlorigsäure- und Salzsäuregas explosionsartig zersetzt. (Vergl. R. Schmitt: *Journ. pr. Chem.* N. F. 19, 393.) Die wesentlichen Produkte nach der Explosion sind Acetaldehyd und Monochlor-acetal. In geringer Menge findet sich Chloroform und Dichloracetal. Es wird angenommen, dass das explosive Oel Unterchlorigsäure-äthyläther ist, der sich in Aldehyd und Salzsäure zersetzt, wonach dann als secundäres Produkt durch die gleichzeitige Einwirkung des Chlors auf Aldehyd und Alkohol das Mouochloracetal entsteht. Bei Anwendung von überschüssigem Alkohol steigt die Ausbeute an Chloroform, während sich weniger Monochloracetal bildet. Ebenso steigt die Ausbeute an Chloroform mit dem Zusatz von Wasser zum Alkohol. Verfasser nimmt an, dass auch bei der üblichen Chloroform-darstellung als Zwischenprodukte gechlortre Acetale oder gechlortre Aldehyde entstehen, so zwar, dass nur höchstens die Hälfte des Kohlenstoffs des Alkohols zur Chloroformbildung verwendet würde,

während der Carbinolrest des Alkohols zu Ameisensäure resp. Kohlensäure oxydirt würde. (In praxi wird sogar nur der vierte Theil des Kohlenstoffs zur Chloroformbildung verwerthet.) Mit dieser Auffassung im Einklang steht die Thatsache, dass aus Methylalkohol mittels Chlorkalk gar kein Chloroform gewonnen werden kann. Die Einwirkungsprodukte des Chlorkalks auf Monochloracetal sind Chloroform, gechlorter Aldehyd, Di- und Trichloracetal. — Unter den Produkten der Einwirkung des Chlorkalks auf Isoamylalkohol konnten Butylchlorür, Isovaleriansäureisoamyläther und wenig Chloroform nachgewiesen werden.

Schotten.

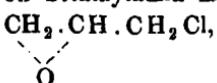
Zur Kenntniss des Urethans von W. Schmid (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 120). Den von Stenhouse (*Ann. Chem.* XXXIII, 92) durch Einleiten von Chlor in alkoholische Cyanquecksilber- oder Cyanwasserstofflösung erhaltenen Körper bat zuerst Bischoff (*diese Berichte* VII, 628) als Dichloräthylidenurethan angesprochen. Derselbe hat durch Einleiten von Chlor in cyanwasserstoffhaltigen, auf 0° abgekühlten Alkohol Monochloräthylidenurethan und aus Urethan und Aldehyden eine ganze Reihe ähnlich constituirter Verbindungen dargestellt. Nach Verfasser bildet sich Dichloräthylidenurethan (Schmp. 122°) mit einer Ausbeute von 80 pCt. durch Einleiten von trocknem Chlor in auf 90—100° erwärmtes Urethan und zwar wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichungen:



Leitet man Chlor in eine alkoholische Lösung von Aethylidenurethan, so bildet sich durch einfache Chlorsubstitution das von Bischoff zuerst gefundene, bei 147° schmelzende Monochloräthylidenurethan. Die Ausbeute beträgt auch hier 80 pCt. Die Beobachtung von Wilm und Wischin (*Ann. Chem.* CXLVII, 154), dass durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther Urethan, Aldehyd und Salzsäure entstehen, berichtigt der Verfasser dahin, dass sich, wenn man das Gemisch der beiden Substanzen sich selbst überlässt, zunächst nur Aethylidenurethan und Salzsäure bilden. Das Aethylidenurethan wird durch Waschen mit Benzol von anhängendem Chlorkohlensäureäther befreit und aus wenig heissem Wasser umkristallisiert. Erst beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt das Aethylidenurethan in Aldehyd und Urethan.

Schotten.

Einwirkung von Triäthylamin auf Epichlorhydrin: Oxallyl-triäthylammoniumverbindungen von E. Reboul (*Compt. rend.* 98, 423). Beim Erwärmen von Triäthylamin mit Epichlorhydrin,



welches ein primäres Alkylchlorid ist und nach den früheren Versuchen des Verfassers eine substituierte Ammoniumverbindung liefern muss, entsteht in der That mit Leichtigkeit das Oxallytriäthylammoniumchlorid, $C_3H_5O \cdot N(C_2H_5)_3Cl$, ein dicker, auch in einer Kältemischung nicht erstarrender Syrup. Das Platindoppelsalz ist äusserst leicht in Wasser, kaum in absolutem, leicht aber in heissem, 85prozentigen Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in orangefgelben Nadeln. Das Hydrat, aus dem Chlorid mittels frisch gefällten Silberoxyds dargestellt, ist ein dicker Syrup mit stark basischen Eigenschaften, das Sulfat und das Nitrat bilden sehr zerfließliche Krystalle.

Pinner.

Ueber die Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin von August Freund (*Monatsh. für Chem.* 2, 636—641). Verfasser hat gefunden, dass bei der sogenannten Schizomycetengärung des Glycerins außer dem Butylalkohol u. s. w. auch Trimethylenalkohol, $C_3H_6(OH)_2$, vom Siedepunkt 216° gebildet wird. Zur Gewinnung dieses Glycols wird nach beendeter Gärung, wie von Fitz angegeben, zunächst der Butylalkohol abdestillirt, der Rückstand mit der eben nothwendigen Menge Schwefelsäure (jeder Ueberschuss derselben vermindert beträchtlich die Ausbeute an Glycol) zerlegt und nach Entfernung des Gyses destillirt. Bis 115° gehen fast nur Fettsäuren über, von 115 — 200° Wasser mit etwas Glycol und dann das Glycol. Zur weiteren Feststellung, dass dieses Glycol in der That $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ ist, wurde es mit den Halogensäuren erhitzt und so das Trimethylenchlorid (Sdp. 119.5° , spec. Gew. 1.1896 bei 17.6°), das Trimethylenbromid (Sdp. 164.5 — 165.5° , spec. Gew. 1.9228) und endlich das Trimethylenjodid, $C_3H_6J_2$, gewonnen. Letzteres siedet unter gewöhnlichem Druck bei ca. 227° unter Zersetzung, unter 170 mm Druck bei 168 — 170° .

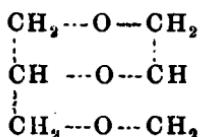
Pinner.

Ueber Trimethylen von Aug. Freund (*Monatsh. für Chem.* 2, 642). In einer kurzen Notiz wird mitgetheilt, dass Trimethylenbromid bei einer seinem Siedepunkt nahen Temperatur von Natrium unter Bildung von Trimethylen zersetzt wird. Dasselbe ist ein Gas, welches mit Brom nur schwierig zu Trimethylenbromid (Sdp. 164 bis 165°) und mit Jodwasserstoffsaure zu normalem Propyljodid sich verbindet.

Pinner.

Ueber die Constitution des Glycerinäthers und über die Umwandlung des Epichlorhydrins in normalen Propylalkohol von R. D. Silva (*Compt. rend.* 93, 418). Bei der Untersuchung der von der Bereitung von Allylalkohol aus Glycerin herrührenden Rückstände hat Verfasser grössere Mengen von Glycerinäther (Sdp. 169 bis 171°), und außerdem eine stark und *unangenehm riechende*, in Wasser unlösliche, bei ca. 190° siedende Substanz vom specifischen

Gewicht 1.081 bei 0° zu isoliren vermocht. Für den Glycerinäther wird die Formel



als die wahrscheinlichste betrachtet, weil der Aether durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bei 0° in Glycerin und Isopropyljodid (entstanden aus C₃H₅J₃) übergeführt wird. — Leitet man dagegen in Epichlorhydrin Jodwasserstoff bis zur Sättigung, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung und unter Jodausscheidung Normalpropylchlorid (Sdp. 46—48°) neben einer kleinen Quantität Normalpropyljodid.

Pinner.

Ueber Metaldehyd von Hanriot und Oeconomides (*Compt. rend.* 93, 463). Der Metaldehyd ist namentlich in der Wärme leicht löslich in Chloroform und Beuzin, ziemlich leicht in Aldehyd, erleidet in trockenem Zustande keine Dissociation, verflüchtigt sich dagegen unter Dissociation beim Verdunsten seiner Lösung und namentlich bei etwas höherer Temperatur (40—60°). Da, wie von anderer Seite nachgewiesen worden ist, der Metaldehyd bei der Dampfdichtebestimmung nicht vollständig in gewöhnlichen Aldehyd übergeht (D gefunden ca. 25, berechnet 22), so haben Verfasser die Menge des unverändert bleibenden Metaldehyds durch Messung der bei gewöhnlicher Temperatur vorhandenen Dampfspannung bestimmt, daraus die Dampfdichte des Metaldehyds als solchen berechnet und Zahlen gefunden, welche ca. 66, entsprechend 3 C₂H₄O betragen. Sie schliessen daraus, dass dem Metaldehyd die Formel C₆H₁₂O₃ zukommen müsse. Durch Reagentien wird der Metaldehyd entweder überhaupt nicht angegriffen, oder er wird zunächst in gewöhnlichen Aldehyd übergeführt und gibt dann dieselben Produkte wie dieser.

Pinner.

Ueber Condensationsprodukte des Isobutyraldehyds von W. Fossek (*Monatsh. für Chem.* 2, 614—625). Durch Erhitzen von Isobutyraldehyd, der vom Verfasser durch sehr langsames Einfließenlassen einer warmen Mischung von 133 Theilen Kaliumbichromat, 450 Theilen Wasser und 180 Theilen Schwefelsäure in 200 Theile auf 90° erwärmten Isobutylalkohol dargestellt wurde, während 60—70 Stunden mit einer concentrirten Natriumacetatlösung auf 150° entstehen zwei Condensationsprodukte. Der Röhreninhalt wird mit Wasserdampf destillirt, wobei nebeu unverändertem Isobutyraldehyd das eine Condensationsprodukt (a) übergeht, während das andere (b) zum grössten Theil im Rückstande als auf der Natriumacetatlösung aufschwimmendes Oel bleibt. Das im Destillat befindliche Oel wird zunächst durch Erhitzen auf 130° unter gewöhnlichem Druck vom

Isobutyraldehyd befreit und dann im Vacuum fraktionirt, weil die hochsiedenden Antheile des Destillats bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung nicht destillirbar sind. Der bei 18 mm Druck zwischen 50 bis 70° siedende Theil bildet die Hauptmasse des Oels, kocht unter Normaldruck bei 149—151°, besitzt angenehmen ätherartigen Geruch und ist $C_8H_{14}O = 2C_4H_8O - H_2O$ zusammengesetzt. Es gibt mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung, vereinigt sich leicht mit 2 Atomen Brom und gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Isobuttersäure neben Essigsäure, dagegen bei der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft die entsprechende Säure $C_8H_{14}O_2$. — Das dem Körper $C_8H_{14}O$ beigemengte hochsiedende Oel ist identisch mit der oben als b bezeichneten Substanz, siedet im Vacuum, fraktionirt unter 18 mm Druck, bei 136—138°, ist eine in Wasser unlösliche, dicke, angenehm riechende, bitter kratzend schmeckende Flüssigkeit, liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel und hat, wie durch eine Dampfdichtebestimmung erkannt wurde, die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_2 = 2C_4H_8O$. Bei der Oxydation liefert es lediglich Isobuttersäure. Es sei hier noch erwähnt, dass sämtliche Destillationen im Kohlensäurestrom ausgeführt worden sind.

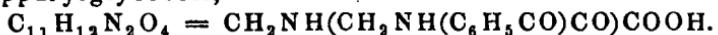
Pinner.

Ueber den Alkohol der Brenztraubensäure und seine Derivate von L. Henry (*Compt. rend.* 93, 421). Unter Benutzung der von Kutscheroff entdeckten Methode der Hydratation der Acetylenverbindungen mittelst Bromquecksilber (vergl. *diese Berichte* XIV, 1540) ist es Verfasser gelungen, Propargylverbindungen $CH\equiv C - CH_2OX$ durch Erwärmen mit Wasser und Bromquecksilber in die entsprechenden Verbindungen $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OX$, die als Brenztraubenalkohol u. s. w. bezeichnet werden, überzuführen. Propargyläther liefert unter beträchtlicher Wärmeentwicklung den Aethyläther des Pyrotraubenalkohols, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$, welcher eine farblose, eigenthümlich riechende und brennend schmeckende, in Wasser lösliche und bei 128° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.92 bei 18° ist. Propargylacetat liefert noch leichter das schon früher (*diese Berichte* V, 965) auf anderem Wege gewonnene Acetat $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_3O$. Aus Propargylalkohol selbst entsteht endlich der Pyrotraubenalkohol (Acetol), $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$, dessen Beschreibung später erfolgen soll. Alle diese Verbindungen besitzen starkes Reduktionsvermögen.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber von Th. Curtius [Vorläufige Mittheilung], (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 239). Bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber entstehen 3 scharf von einander zu trennende Säuren: 1) die von Dessaaignes (*Compt. rend.* 37, 251) auf denselben Wege darge-

stellte, bei 186.5° schmelzende, mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen identische Hippursäure, $C_9H_9NO_3$. 2) Das in seideglänzenden Blättchen krystallisirende, bei 206.5° schmelzende Hippurylglycocolle,



Dasselbe zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 1 Molekül Benzoësäure und 2 Moleküle Glycocolle; es ist in siedendem Chloroform unlöslich und dadurch von der Hippursäure zu trennen. 3) Die in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, unlöslich in siedendem, absolutem Alkohol und Chloroform. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sie ausser Benzoësäure und Glycocolle eine in kleinen Sternen krystallisirende, in Wasser lösliche Substanz aus. Die Säure schwärzt sich beim Erhitzen gegen 240° , ohne zu schmelzen.

Schotten.

Ueber einen aus dem Glycogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäureester von S. Lustgarten (*Monatsh. für Chem.* 2, 626—635). Wird Glycogen unter Kühlung durch Eis mit rauchender Salpetersäure innig gemengt, darauf concentrirte Schwefelsäure und abwechselnd Salpeter- und Schwefelsäure hinzugefügt, bis $\frac{4}{3}$ Theile Salpetersäure und $10\frac{1}{3}$ Theile Schwefelsäure verbraucht sind, so scheidet sich Dinitroglycogen, $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, in weissen, knolligen Stücken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser unlöslich sind in Wasser, Weingeist, Aether, in Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, unlöslich aber zugleich zersetzbare in Ammoniak und Kalilauge, unter Zersetzung löslich in Schwefelammonium und Salpetersäure. Das Dinitroglycogen zersetzt sich am Licht und beim Erwärmen auf 70 — 90° , verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech, explodirt aber nicht durch Stoss, Druck und Schlag. Durch Schwefelammonium wird es zu einem Dextrin reducirt. Man löst Dinitroglycogen in Schwefelammonium, leitet durch die Lösung so lange Luft, bis das überschüssige Schwefelammonium verjagt und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch ist, dampft zur Trockene, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf, kocht zur völligen Abscheidung des Schwefels die Lösung einige Zeit und versetzt das Filtrat mit 4—5 Volumen absolutem Alkohol. Dieses Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, ist eine amorphe, fade schmeckende Masse, giebt eine klebrige Lösung, reducirt erst beim Kochen und nur in sehr geringem Maasse Fehling'sche Lösung, wird durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme leicht in Traubenzucker übergeführt und besitzt stark rechtsdrehende Kraft: $[\alpha]_D = 194$. Verfasser nimmt an, dass die Umwandlung in Dextrin beim Nitiren des Glycogens vor sich geht, jedoch ist das Dinitroglycogen bestimmt verschieden von dem aus Dextrin von Béchamp bereits dargestellten, in absolutem Alkohol löslichen Dinitrodextrin. Das Dinitroglycogen löst sich in concentrirter Salpeter-

säure und durch Wasser wird aus dieser Lösung ein feines, weisses, amorphes Pulver gefällt, welches unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, aber löslich in Salzsäure und Kalilauge ist und die Zusammensetzung $C_6H_9(NO_2)O_5$ besitzt. Gegen Schwefelammonium verhält sich diese Verbindung wie das Dinitroglycogen. Setzt man aber zur Auflösung des Dinitroglycogens in Salpetersäure concentrirte Schwefelsäure, so scheidet sich unverändertes Dinitroglycogen aus. Kocht man das Dinitroprodukt mit concentrirter Salpetersäure, so bringt Wasser in der Lösung keinen Niederschlag mehr hervor und die Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Es ist also eine völlige Zersetzung eingetreten und Zucker entstanden.

Pinner.

Bildung einer Glucosecarbonsäure von P. Schützenberger (*Bull. soc. chim.* 36, 144). Wird eine Lösung von invertirtem Zucker mit Blausäure einige Stunden im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt, so entsteht neben braunen, paracyanartigen Körpern, die durch Kochen mit Thierkohle entfernbare sind, eine optisch inaktive Fehling'sche Lösung nicht reducirende neutrale Substanz, von unangenehm bitterem Geschmack, welche das Ammoniaksalz einer Glucosecarbonsäure darstellt und deren Bildung sich erklären lässt wie folgt:



Glucose verhält sich ebenso, desgleichen Rohrzucker, doch wirkt letzterer langsamer. Die freie Glucosecarbonsäure ist farblos, amorph und reagirt stark sauer. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, ebenso ihre Alkalosalze. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit ammoniakalischem Bleiacetat eine weisse Fällung. — Wenn man eine mit Blausäure versetzte Lösung von invertirtem Zucker einige Zeit bis zur beginnenden Braunfärbung stehen lässt und alsdann die Blausäure durch Kochen verjagt, so resultirt eine Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt.

Gabriel.

Ueber Furfurol und einige seiner Derivate von H. Hill (*Amer. chem. Journ.* 1881, 165). Der hier vorliegende Schluss der Abhandlung bespricht eingehend die in diesen Berichten XII, 660 kurz erwähnten Körper: Dibromacrylsäure, Tribromacrylsäure und Jodbromacrylsäure. Der Mucobromsäure giebt der Verfasser, da sie durch Oxydationsmittel in Dibrommaleinsäure, durch Alkalien leicht in Dibromacrylsäure und Ameisensäure übergeführt wird, die Constitutionsformel



Schotten.

Ueber Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole von A. Weddige (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 241). Wenn gleichviel Moleküle Aethylenbromid und Phenolnatrium in alkoholischer Lösung 3—4 Stunden am Rückflusskühler erwärmt werden, so entsteht nicht nur der von Burr und von Lippmann (*Zeitschr. f. Chem.* N. F. 5, 165 und 447) beschriebene Aethylendiphenyläther, sondern zugleich der mit Wasserdämpfen flüchtige Bromäthylenphenyläther, $C_2H_4\left\{Br\atop OC_6H_5\right.$. Durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen von jenem vollständig befreit, bildet er farblose Krystalle von charakteristischem Geruch, die bei 39° schmelzen und zwischen 240 und 250° nicht ganz ohne Zersetzung sieden. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak tauschen je 2 Moleküle ihre Bromatome gegen die Imidgruppe aus. Das entstehende bromwasserstoffsaure Salz des Imidodiäthylenphenyläthers, welches von alkoholischem Ammoniak nicht zerlegt wird, ist in Wasser schwer löslich und daher vom Bromammonium leicht zu trennen. Die freie Imidbase ist ein dickflüssiges Oel. Nur ihr essigsaurer Salz ist leicht löslich; durch Zusatz der anderen Säuren zu dieser Lösung fallen sofort die betreffenden Salze. Das bromwasserstoffsaure, salzaure und salpetersaure Salz erscheinen, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, in farblosen Nadeln, das chromsaure in dunkelgelben, das schwefelsaure in farblosen Blättchen. — Durch Erhitzen des Bromäthylenphenyläthers mit Orthomitrophenolkalium im geschlossenen Rohr entsteht der in kleinen, farblosen, bei 86° schmelzenden Prismen krystallisirende Aethylphenyl-*o*-nitrophenyläther, $C_2H_4\left\{O\cdot C_6H_4NO_2\atop O\cdot C_6H_5\right.$. Dieselbe Verbindung entsteht aus Phenolkalium und Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther. Der letztere wird dargestellt, indem gleichviel Moleküle *o*-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mehrere Tage digerirt werden, bis die rothe Farbe verschwunden ist. Aus dem Reaktionsprodukt wird mit heißem Alkohol Bromäthylen, Nitrophenol und der Bromäther extrahirt, während der Aethylendinitrophenyläther und Bromkalium ungelöst bleiben. Der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand wird mit Natriumcarbonatlösung gekocht und dann das allmählich krystallinisch erstarrende Produkt mit Aether behandelt. In die ätherische Lösung geht der bei 43.5° schmelzende Bromäthylen-*o*-nitrophenyläther und ein bei 117° schmelzender, noch nicht näher untersuchter Nitrokörper, der, specifisch leicht, durch Aufschlemmen in Alkohol von jenem Bromäther getrennt wird. Mit alkoholischem Ammoniak behandelt, liefert der Bromäther den Amidodiäthylen-*o*-nitrophenyläther und den Imidodiäthylen-*o*-nitrophenyläther. Der erstere ist eine schwache Base, in concentrirter Salzsäure löslich. Er krystallisiert

aus Wasser in Blättchen, aus Aether und Benzol in ziemlich grossen Tafeln von zinnoberrother Farbe. Er schmilzt bei 72—73°. Wird die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt und die Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt, so färbt sie sich dunkel und erstarrt allmählich zu einem Brei von grünschillernden Krystallen. Der Imidoäther wird als schwerlösliches, salzaures Salz von dem eben beschriebenen Amidoäther getrennt. — Benzoylchlorid wirkt auf den Amidoäther unter Bildung eines Mono- und eines Dibenzoylderivates. Das erstere ist in Alkohol sehr schwer löslich; es krystallisiert daraus in orangegelben Blättchen, die bei 94 bis 95° schmelzen. Bei der Reduktion liefert es die Anhydربase
 $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} = \text{C}_7\text{H}_5 \\ \text{O} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \end{array} \right.$, Schmelzp. 149—151°. — Die Dibenzoylverbindung bildet gelbe, bei 121—122° schmelzende Nadeln. — Die aus dem Bromäther und benzoësaurem Kali dargestellte Benzoësäureverbindung, $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3 \end{array} \right.$ (Schmelzp. 76—77°), liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure keine Anhydربase, sondern den Oxyäthylen-*o*-amidophenyläther, Schmelzp. 89—90°, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak dessen Benzoylverbindung, Schmelzp. 98—100°. Die letztere zerfällt bei der trocknen Destillation in Benzoësäure und eine neue Base, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. — Der auf analoge Weise, wie die Orthoverbindung, dargestellte Bromäthylen-*p*-nitrophenyläther krystallisiert aus Alkohol in farblosen, langen, bei 63—64° schmelzenden Nadeln; die Amidverbindung bildet gelbe, glänzende Schuppen, vom Aussehen des Jodbleies. Der Schmelzpunkt liegt bei 108—109°. Der Bromäthylen-*m*-nitrophenyläther bildet sich bei weitem leichter wie die beiden isomeren. Er krystallisiert aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 39°. Mit Ammoniak liefert er eine krystallisierte Amidoverbindung. — Die aus den Bromäthylenitrophenyläthern und den Alkalosalzen der drei Nitrophenole entstehenden sechs möglichen Aethylendinitrophenyläther sollen in einer späteren Mittheilung beschrieben werden; ebenso die Körper, welche an Stelle des Bromatoms die Oxybenzoësäuren substituirt enthalten. Schotten.

Ueber die isomeren Säuren, welche aus dem Cumarin und den Aethern der salicyligen Säure erhalten werden von W. H. Perkin (*Chem. societ.* 1881, 409—452). In einer früheren Mittheilung (*Chem. societ.* 1877, 414, und *diese Berichte* X, 299) hat der Verfasser schon gezeigt, dass die α -Methylorthooxyphenylacrylsäure, Schmelzp. 90°, deren Methyläther man durch Digestion der Natronhydratverbindung des Cumarins mit Jodmethyl erbält, durch Erhitzen in eine isomere, bei 178° schmelzende β -Säure übergeht, welche man

auch erhält, wenn man den Methyläther der salicyligen Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt. Dieselbe Veränderung erleidet die α -Säure beim Kochen mit Salzsäure und unter dem Einfluss des Lichts, und zwar, wie durch einen besonderen Versuch dargethan wurde, der violetten und ultravioletten Strahlen. Nach einem eingehenden Studium der beiden Säuren und ihrer Derivate kommt der Verfasser zu der Ansicht, dass die Isomerie der Säuren $C_6H_4(OCH_3)C_2H_2 \cdot COOH$ nicht sowohl durch eine verschiedene Struktur der Gruppe C_2H_2 bedingt sei, als vielmehr durch eine physikalische Verschiedenheit; so zwar, dass in der α -Säure und ihren Derivaten die Atome oder Atomgruppen weiter von einander entfernt seien, als in der β -Säure und ihren Derivaten. Hierfür spricht nicht nur die grössere Unbeständigkeit der ersten Classe, sondern auch ihre geringere Dichte und die optischen Eigenschaften. Dasselbe Isomerieverhältniss vermuthet der Verfasser auch zwischen der Malein- und Fumarsäure, der Citracon- und Mesaconsäure, vielen Kohlehydraten und auch gewissen Hydraten unorganischer Verbindungen. — Von Derivaten der Methylorthoxyphenylacrylsäuren sind in der vorliegenden Mittheilung die folgenden beschrieben: Identische Derivate entstehen aus den beiden Isomeren bei der Behandlung mit Natriumamalgam, mit Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1.5) und mit überschüssigem Brom, und zwar die Methylmelilotsäure, Schmelzp. 92° , die Methyl-*o*-oxydinitrophenylacrylsäure, Schmelzp. $192-193^\circ$, und die Methyl-*o*-oxybromphenyldibrompropionsäure, $C_{10}H_9Br_2O_3$. Die letztere liefert beim Kochen mit Natriumacetat unter Abspaltung von CO_2 und HBr Dibromorthovinylanisoöl, $C_8H_8Br(OCH_3)C_2H_2Br$, ein zähes Oel; beim Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von $2HBr$ die Methyl-*o*-oxybromphenylpropiolsäure, Schmelzp. 168° . Fügt man zu den isomeren Acrylsäuren in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff nur 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Säure, so erhält man 2 isomere Bibrompropionsäuren. Diese geben, mit kalter concentrirter Kalilauge behandelt, in dieselbe Bromacrylsäure, $C_{10}H_9BrO_3$, Schmelz. $170-171^\circ$, über, mit Alkali gekocht, in die Methyloxyphenylpropiolsäure, $C_{10}H_8O_3$, Schmelzp. 126° . Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Methyläther der Acrylsäuren bei der Behandlung mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung, indem der Aether der Bromsäure neben einem, bei 68° schmelzenden Bibromadditionsprodukt als Hauptprodukt auch beträchtliche Mengen eines, bei 125° schmelzenden Isomeren liefert, welch letzteres fast allein aus dem Methyläther der bei 90° schmelzenden Acrylsäure entsteht. Ein in gewisser Beziehung analoges Verhalten zeigen die isomeren Hydrobenzoïne gegen Phosphorpentachlorid. — Wie die Methylsäure, geht auch die homologe, aus Cumarin und Jodäthyl dargestellte, bei $103-104^\circ$ schmelzende α -Methyl-

oxyphenylacrylsäure beim Erhitzen in die aus Aethylsalicylsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte, bei 135° schmelzende isomere β -Säure über. Die Aethyläther dieser Säuren verhalten sich gegen Brom wie die Methyläther der homologen Säuren. — Die aus Propionylcumarin und Jodmethyl dargestellte α -Methyl-oxyphenylcrotonsäure, Schmelzp. 118° , unterscheidet sich in ihren Eigenschaften und dem Verhalten gegen gewisse Agentien scharf von der aus dem Methyläther der salicyligen Säure und Propionsäureanhydrid dargestellten β -Säure, Schmelzp. 107° ; die eine lässt sich aber auch in die andere überführen. Dagegen liefern beide die folgenden identischen Derivate: die Dihydrosäure oder Methyloxyphenylbuttersäure, Schmelzp. 55° ; die Tetrabromphenylbuttersäure, Schmelzp. gegen 200° , und bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure das bei 222° siedende Orthoallylanisoil. Ein ganz analoges Verhalten zeigen die homologen, bei 88° (α) und 105° (β) schmelzenden Methylorthooxyphenylangelicasäuren. — Von einem grossen Theil der eben beschriebenen Körper hat der Verfasser auch krystallographische Bestimmungen mitgetheilt.

Schotten.

Dinitroparadibrombenzol und Derivate von W. D. Schoonmacker und J. A. van Mater (*Amer. chem. Journ.* 1881, 184). Beim Nitrieren von Paradibrombenzol mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure entsteht neben β -Dinitro-*p*-dibrombenzol ein bei 84° schmelzendes und ein flüssiges Mononitro-*p*-dibrombenzol. Das letztere scheint aus dem krystallisierten durch Atomumlagerung entstanden zu sein; denn es bildet sich auch, wenn das reine, bei 84° schmelzende Produkt neuerdings mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird. Das Dinitro-*p*-dibrombenzol wird durch Kochen mit Kaliumnitrit in Dinitro-*p*-bromphenol verwandelt, dessen Aethyläther in kleinen, bei 66° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Schotten.

Die Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure in saurer und in alkalischer Lösung von R. D. Coale und J. Remsen (*Amer. chem. Journ.* 1881, 204). Die Oxydation verläuft analog derjenigen der Parasäure (vergl. diese Berichte XII, 1432), d. h., in saurer Lösung entsteht Sulfoisophtalsäure, in alkalischer Lösung das Anhydrid der Sulfaminisophtalsäure. Ueber diese Anhydrosulfaminisophtalsäure haben die Verfasser bereits diese Berichte XII, 1436 berichtet. Von der dreibasischen Sulfoisophtalsäure haben die Verfasser die neutralen und sauren Salze des Kaliums und Baryums genau beschrieben. Die freie Säure ist eine halbkristallinische, hygroskopische, bei 243 bis 244° schmelzende Masse.

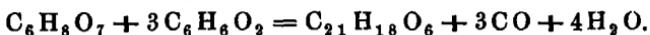
Schotten.

Ueber Mesitylensulfnid von J. Remsen und P. H. Brown (*Amer. chem. Journ.* 1881, 216). Verfasser haben, indem sie Mesitylen-

säure 48 Stunden lang den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aussetzen, eine Mesitylenmonosulfosäure erhalten. Von dem Kaliumsalz dieser Säure haben sie die eine Hälfte durch successives Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das, diese Berichte XIV, 1204 beschriebene Mesitylensulfnid, die andere Hälfte durch Schmelzen mit Kalihydrat in Orthoxymesitylensäure übergeführt. Das Sulfnid liefert, wie damals erwähnt wurde, beim Schmelzen mit Kali nicht die Oxysäure, sondern Mesitylensäure. Behandelt man das Kaliumsalz des Sulfnids mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak, so bildet sich ein bei 287° schmelzendes Diamid.

Schotten.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin von Max Wittenberg (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 125). Erhitzt man 1 Theil wasserfreie Citronensäure, 1 Theil Resorcin und 2.5 Theile englische Schwefelsäure etwa 1 Stunde lang auf 180°, wäscht die Schmelze mit Wasser und krystallisiert sie dann aus heißer verdünnter Salzsäure und heißem Wasser um, so erhält man schwach gelbfärbte Nadeln von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_6 + \text{aq}$. Die neue, Resocyanin genannte Substanz verliert ihr Krystallwasser schon an der Luft; sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Die alkalische Lösung der reinen Substanz ist farblos mit blauer Fluorescenz. Von Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. Die Substanz schmilzt im Capillarrohr bei 185°. Die Struktur betreffend, nimmt der Verfasser an, dass entweder der dreiwerthige Citronensäurerest, C_8H_5 , mit 3 Resorcinkernen verbunden ist, oder dass der vierwerthige Rest, C_8H_4 , vier Hydroxylwasserstoffe von 3 Molekülen Resorcin ersetzt. Für letztere Auffassung spricht das Diacetyl derivat (Schmelz. 150°). Der neue Körper entsteht wohl nach folgender Gleichung:



In der That entweicht bei der Reaktion reichlich Kohlenoxyd und Wasser; außerdem durch secundäre Zersetzung Kohlensäure und schweflige Säure. Mit Brom in der Kälte behandelt, liefert das Resocyanin das bei 250° schmelzende Hexabromid, $C_{21}H_{12}Br_6O_6$; mit Salpetersäure ein gleichfalls krystallisiertes, zur Zeit noch nicht analysirtes Nitroprodukt.

Schotten.

Ueber Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren von Guido Goldschmidt (*Monatsh. für Chem.* 2, 580—586). Durch Einfüßenlassen sehr verdünnter Schwefelsäure in eine auf concentrirte Kaliumnitritlösung geschichtete ätherische Lösung von Pyren hat Verfasser Nitroverbindungen des Pyrens dargestellt und hierbei die beiden von Graebe kennen gelehrt Nitropyrene, das Mono- und das Dinitropyren erhalten. Der Schmelzpunkt des Mononitropyrens wurde bei 148—149° gefunden. Bei der Reduktion desselben erhält

man direkt das in Salzsäure so gut wie unlösliche Chlorhydrat des Amidopyrens, $C_{16}H_9NH_2 \cdot HCl$, dessen verdünnte alkoholische Lösung schön blaue Fluorescenz zeigt und Fichtenholzspähne intensiv roth färbt. Das aus dem Chlorhydrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Amidopyren, $C_{16}H_9NH_2$, bildet stark glänzende quadratische Blättchen, die sich auf dem Filter zu broncefarbigen, metallisch glänzenden Häuten zusammenlegen. Es schmilzt bei 116° , ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kaum in Wasser löslich und zeigt in verdünnten Lösungen dieselben Fluorescenzerscheinungen, wie sein Chlorhydrat. Sein Sulfat ($C_{16}H_9NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ ist ein pistaziengrünes Pulver.

Pinner.

Ueber Chinin und Chinidin von Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 2, 587—609). Durch Oxydation dieser beiden Basen mit Chromsäure ist es Verfasser gelungen, ein neues Derivat, die Chininsäure, zu gewinnen. 10 Theile Chininsulfat ($Ch \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$) werden mit 30 Theilen Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser gelöst, zur kochenden Lösung so langsam eine wässrige Lösung von 20 Theilen Chromsäure fliessen gelassen, dass die Operation ca. 2 Stunden dauert, dann noch 2 Stunden gekocht, die noch etwa vorhandene Chromsäure mit etwas Alkohol reducirt und die Flüssigkeit in eine Lösung von 80 Theilen Kaliumhydrat in 500 Theilen Wasser eingetragen. Die grüne Lösung wird einige Zeit gekocht, vom ausgeschiedenen Chromoxyd getrennt und mit Schwefelsäure fast neutralisiert. Man lässt durch Abdampfen den grösseren Theil des Kaliumsulfats auskrystallisiren, versetzt die letzte Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Alkohol, verjagt vom Filtrat den Alkohol und setzt 2—3 g concentrirte Salzsäure hinzu. Nach einem Stehen scheidet sich die durch Umkristallisiren aus verdünnter Salzsäure zu reinigende Chininsäure aus. Neben der Chininsäure (ca. 50 pCt. der berechneten Ausbeute) entsteht eine syrapöse Säure, deren Reinigung nicht möglich war. — Die Chininsäure, $C_{11}H_9NO_3$, krystallisiert in langen, dünnen, schwach gelblichen Prismen und ist äusserst schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Aether und Benzol, leicht in Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung besitzt intensiv blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser und von wenigen Tropfen Schwefelsäure verschwindet. Die Säure schmilzt bei 280° und sublimirt dann unter sehr starker Zersetzung. Das Silbersalz, $C_{11}H_8NO_3Ag$, ist ein pulveriger lichtbeständiger Niederschlag, das Calciumsalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ca + 2H_2O$, krystallisiert in concentrisch gruppierten, ziemlich leicht löslichen Nadeln, das Baryumsalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Ba + 4H_2O$, ist leichter in Wasser löslich, das Kupfersalz, $(C_{11}H_8NO_3)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$, aus dem Ammoniumsalz mittelst Kupferacetat dargestellt, ist ein lichtgrüner, flockiger, allmählich beim Stehen, schneller beim Erwärmen mit der Mutterlauge grau-

violett und krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Trocknen wird es lavendelblau. Das salzaure Salz, $C_{11}H_9NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, scheidet sich aus der Lösung der Chininsäure in heißer, mässig starker Salzsäure beim Erkalten in gelben monosymmetrischen Tafeln ab und wird durch Wasser leicht zersetzt. Aus sehr concentrirter Salzsäure scheidet sich ein anderes Chlorhydrat in stark gelben Nadeln aus. Das Platinsalz, $(C_{11}H_9NO_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 4H_2O$, fällt in langen, gelben Nadeln oder dicken Prismen nieder; bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht ein wasserfreies Platinsalz in orange-rothen Prismen. Versuche, die Chininsäure zu acetyliren, hatten keinen Erfolg. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Chininsäure in Pyridintricarbonsäure über. Beim 5—6 stündigen Erhitzen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure auf 220—230° liefert die Chininsäure unter Abspaltung von Chlormethyl eine neue Säure, welche wegen der gelben Farbe ihrer sämmtlichen Derivate als Xanthochinsäure bezeichnet wird. Die Xanthochinsäure, $C_{10}H_7NO_3$, bildet kleine gelbe Körner, besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Chininsäure, zeigt keine Fluorescenz und beginnt oberhalb 300° unter Zersetzung in Oxychinolin zu schmelzen. Das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_3Ag + 2H_2O$, ist ein flockiger, schnell verwitternder Niederschlag, das Kupfersalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu + H_2O$, ein zeisig-gelber, flockiger, beim Erwärmen sofort dunkelgrün und pulvrig werdender Niederschlag, das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca + 10H_2O$, ein strohgelber, in Nadeln sich ausscheidender Niederschlag, desgleichen das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba + 6H_2O$. Das durch Wasser zersetzbare, in Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat, $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + H_2O$, scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in goldgelben Nadeln, aus concentrirter Säure in Blättchen aus, das eigenthümlich zusammengesetzte Platinsalz, $(C_{10}H_7NO_3)_4 \cdot H_2PtCl_6 + 6H_2O$, ist ein in gelbbraunen Nadeln sich ausscheidender Niederschlag. Das Sulfat, $(C_{10}H_7NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, bildet goldgelbe, kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Prismen. Aus diesen Reaktionen der Chininsäure wird für die Säure die Constitution $C_9H_5N(OCH_3) \cdot CO_3H$ als erwiesen angenommen. Schliesslich sei erwähnt, dass Hr. Skraup in einer Fussnote bemerkt, dass er nicht nur bei seiner Behauptung, das aus den Oxydationsproducten des Cinchonins isolirte Cinchotin sei schon vor der Oxydation dem Cinchonin beigemengt gewesen, bleibe, sondern dass er dasselbe auch für das Hydrocinchondin annehme.

Pinner.

Notiz über einige Chininverbindungen von Zd. H. Skraup (*Monatsh. für Chem.* 2. 610 — 613). Durch 8 stündiges Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und überschüssigem Aethyljodid wurde Chinindiäthyljodid, $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$, erhalten. Dasselbe durch Umkristallisiren aus Wasser, dann aus verdünntem Weingeist

gereinigt, bildet gelbe, monosymmetrische Tafeln ($a:b:c = 1.7291 : 1 : 1.2135$; beobachtete Flächen 100, 001, 110, 111), schmilzt unter heißem Wasser und löst sich dann auf, löst sich ferner leicht in Weingeist, nicht in Aether und schmilzt bei 115° zur röthlich gelben Masse. — Lässt man eine weingeistige Chininlösung mit Cuprammoniumacetatlösung vermischt verdunsten, so scheidet sich in grünen Krystallchen Chininkupferacetat, $C_{20}H_{22}N_2O_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$, anscheinend wasserhaltig, aus. In analoger Weise erhält man Chininsilbernitrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot AgNO_3$, in weissen Nadeln. Dagegen entsteht, wenn man zu einer verdünnten, weingeistigen, mit wenig mehr als 1 Molekül Ammoniak versetzten Chininlösung stark überschüssiges Silbernitrat setzt, Chininsilber $C_{20}H_{23}N_2O_2Ag$, als gelatinöser, weißer Niederschlag.

Pinner.

Über eine der α -Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben von H. Weidel (*Monatsh. für Chem.* 2, 565—579). Vor etwa einem Jahre hat Weidel in Gemeinschaft mit Cobenzl durch Erhitzen von Cinchoninsäure mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf 170 — 180° die α -Sulfocinchoninsäure dargestellt (vergl. *diese Berichte XIV*, 535). Wird bei dieser Reaktion die Temperatur auf 250 — 260° gesteigert, so entsteht eine isomere Sulfocinchoninsäure. Besser jedoch erhält man diese β -Säure aus der α -Säure selbst. 4 Theile α -Sulfocinchoninsäure werden mit 16 Theilen stark rauchender Schwefelsäure 8—10 Stunden lang auf 260 — 270° erhitzt, der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, von etwa vorhandener unveränderter α -Säure, welche sich alsbald abscheidet, abfiltrirt, mit circa $\frac{1}{10}$ der berechneten Menge Bleicarbonat versetzt und die vom Bleisulfat filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen abgedampft. Die beim Abkühlen in langen Nadeln sich ausscheidende Säure wird in wässriger Lösung mit wenig Bleiessig versetzt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Die β -Sulfocinchoninsäure, $C_{10}H_6NO_2 \cdot SO_3H + 2H_2O$, krystallisiert in farblosen, glänzenden, wavellartigen Nadeln, ist leicht in warmem Wasser und Alkohol löslich, besitzt intensiv bitteren Geschmack, bräunt sich erst bei hoher Temperatur, blättert sich auf ohne zu schmelzen und verbrennt schliesslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, mit Kupferacetat eine lichtblaue krystallinische, mit Silbernitrat eine weiße, krystallinische, lichtbeständige Fällung. Das Ammoniumsalz konnte nur als saures Salz, $C_{10}H_6NO_2SO_3NH_4 + 2H_2O$, in feinen, seidenglänzenden Nadelgruppen erhalten werden, das Bariumsalz, $C_{10}H_5NSO_5Ba + H_2O$, bildet mikroskopische Prismen, die, einmal ausgeschieden, kaum mehr in Wasser sich lösen und erst bei 250° wasserfrei werden, das Bleisalz, $C_{10}H_5NSO_5Pt + 4H_2O$, perlmutterglänzende Blättchen, welche ebenfalls kaum wieder in Wasser

löslich sind. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kali geht die Sulfosäure in die Oxychinolincarbonsäure, $C_{10}H_6NO_2(OH)$, β -Oxycinchoninsäure über, welche mit $1H_2O$ in glänzenden, mikroskopischen Täfelchen krystallisiert, kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und in Mineralsäuren in der Wärme löslich ist. Beim Erhitzen sublimirt sie zum kleinen Theil, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei circa 320° und verflüchtigt sich dann vollständig. Mit Silbernitrat giebt sie nach einiger Zeit weisse krystallinische Fällung, mit Bleiessig einen gelblichen Niederschlag; durch Eisenvitriol oder Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Ihr Bariumsalz, $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$ bildet ziemlich leicht lösliche Krusten; das salzsäure Salz, $C_{10}H_7NO_3 \cdot HCl + H_2O$, glänzende, durch Wasser zersetzbare Nadeln, das Platinsalz, $(C_{10}H_7NO_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, glänzende Täfelchen. Bei der Destillation spaltet die β -Oxycinchoninsäure Kohlensäure ab und man erhält das β -Chinophenol, C_9H_7NO , welches aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert, in der Kälte schwach honigartigen, in der Wärme beissenden phenolartigen Geruch besitzt, brennend bitter schmeckt, etwas in heissem Wasser löslich ist und mit den Dämpfen desselben sich theilweise verflüchtigt. Es schmilzt bei $191-192^{\circ}$, sublimirt theilweise schon vor dem Schmelzen, siedet etwas oberhalb 300° und giebt mit Silber-, Kupfer- und Bleisalzen Niederschläge, mit Eisensalzen keine Farbenreaktion. Das Chlorhydrat, $C_9H_7NO \cdot HCl$, bildet lange, feine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, das Platinsalz, $(C_9H_7NO)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Durch Kaliumpermanganat wird die β -Oxycinchoninsäure in Pyridintricarbonsäure verwandelt, so dass die Sulfogruppe in der Sulfocinchoninsäure im Benzol-, nicht im Pyridinkern sich zu befinden scheint. — Schliesslich werden die Eigenschaften der beiden bekannten Sulfocinchoninsäuren, der 4 Oxycinchoninsäuren und der 4 Oxychinoline in einer Tabelle zusammengestellt.

Pinner.

Die Alkaloiden von *Nux vomica* von W. A. Stenstone (*Chem. soc.* 1881, I, 453). Von der Vermuthung ausgehend, dass das Brucin bei der herkömmlichen Gewinnung aus *Nux vomica* eine Verseifung erlitten haben könne, hat es der Verfasser nach einem andern hier genau beschriebenen Verfahren hergestellt, aber von dem Produkt des Handels nicht verschieden gefunden. Nur hat er eine um 33 pCt. bessere Ausbeute erzielt, als in den Büchern für die Alkaloiden der *Nux vomica* angegeben wird, nämlich $2\frac{1}{2}$ statt $1\frac{1}{2}$ pCt. Aus den alkalischen, mit Chloroform extrahirten Mutterlaugen hat er beim Eindampfen Krystalle bekommen, welche er früher (*Pharm. Journ.* Dec. 1877) für „ein neues Brucinsalz“ gehalten hat. Dieselben sind aber nichts anderes, als verunreinigtes Brucin. Vor der Reinigung ergaben sie Zahlen, welche mit den von Schützenberger für sein Igasurin

angegebenen fast genau übereinstimmen. Es ist daher mehr als wahrscheinlich, dass sowohl das Igasurin von Schützenberger als das von Desnoix nur unreines Brucin ist (vgl. *diese Berichte* XIII, 1032). Bei der Behandlung von Brucin mit alkoholischer Natronlauge im geschlossenen Gefäss bei 100° entstehen geringe Mengen einer kry stallisierten Base, die 1 Molekül Wasser mehr enthält als das Brucin, also $C_{23}H_{28}N_2O_3$ zusammengesetzt ist, und sich auch gegen Agentien, zumal gegen Salpetersäure, anders verhält. Durch concentrirte Schwefelsäure scheint sie in Brucin zurückverwandelt zu werden. Die Substanz ist also wohl ein Analogon zu den von Gal und Etard (*Bull. Soc. Chim.* [2] 31, 98 und *diese Berichte* XII, 374) mittelst Barytwasser dargestellten Strychnhydraten. Schotten.

Ueber Vicin und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, Convicin von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 202). Das Vicin, über welches der Verfasser schon in *Journ. pr. Chem.* 2 und 7 und *diese Berichte* IX, 301 kurze Mittheilungen gemacht hat, wird am besten auf folgende Weise gewonnen. Wickenschrot wird in Quantitäten von etwa 10 kg mit verdünnter Salzsäure vermischt, nach 3—4 Stunden mit Kalkmilch übersättigt, decantirt, filtrirt und das Filtrat mit Quecksilberchloridlösung und Kalkmilch versetzt, so lange, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltrirt, ausgewaschen, mit Wasser und Barythydrat zur Siedhitze erwärmt, mit Schwefelsäure zersetzt und heiss filtrirt. Die Lösung wird nach Abscheidung des Baryts durch Kohlensäure verdampft; die sich während des Verdampfens abscheidenden Proteïnsubstanz werden von Zeit zu Zeit abfiltrirt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Vicin aus; die Mutterlaugen setzen bei weiterem Eindampfen das Convicin ab. Die Ausbeute an Vicin beträgt 0.3—0.35 pCt., an Convicin 0.01 pCt. Das Vicin erscheint aus heissem Wasser oder Spiritus umkristallisiert in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser und kaltem Weingeist ist es wenig löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die Zusammensetzung $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$; bei langsamem Erwärmen auf 160° verliert es soviel an Gewicht, als 2 Molekülen Wasser entspricht; gegen 180° schmilzt es unter Zersetzung. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren. Die Verbindungen mit Säuren werden aus ihren Lösungen durch Alkohol kristallinisch gefällt als $3(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 4H_2SO_4$ resp. $4(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}) + 11HCl$. Kocht man Vicin mit Säure oder verdünnter Kalilauge, versetzt die erkaltete, saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit tiefblau. Die gekochte, schwefelsaure Lösung reducirt Silbernitrat sofort zu Silber. Beim Eindampfen mit Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht

bleibt ein an den Rändern tief violettfarbter Rückstand. Schmelzendes Kali zersetzt das Vicin unter Bildung von Ammoniak, Blausäure, flüchtiger Fettsäure und krystallisirter Säure, letztere beide noch nicht näher untersucht. Wird Vicin mit 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich schwefelsaures Divicin krystallinisch aus. Es hat nach dem Umkristallisiren aus heissem Wasser die Formel $2(C_{22}H_{38}N_2O_9)5SO_4$. Die Lösung zeigt die für Vicin angegebenen Reaktionen. Aus der Schwefelsäureverbindung scheidet die berechnete Menge Kalihydrat einen Körper von der Formel $C_{31}H_{50}N_2O_{16}$ ab, dessen Verbindung mit 8 Molekülen HNO_3 in charakteristischen, wetzsteinähnlichen Formen krystallisiert. Zucker konnte als Zersetzungspunkt des Vicins niemals gefunden werden. Das schon erwähnte Convicin löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure und wird mittelst dieser von den letzten Spuren von Vicin befreit. Es krystallisiert aus heissem Wasser oder Weingeist in rhombischen, glänzenden Blättchen. Von Kalilauge, von 1.1 specifischem Gewicht und stärkerer, wird es auch in der Kochhitze nicht verändert, ebensowenig von verdünnter Säure. Mit Kali geschmolzen liefert es Ammoniak, aber keine Spur von Blausäure. Die Analyse des Convicins führte zu der Formel $C_{10}H_{14}N_3O_7 + 1$ Molekül Wasser, welches bei 100° entweicht.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 221). Süsse und bittere Mandeln und Pfirsichkerne, geben, entfettet, mit 5- oder 10 prozentiger Kochsalzlösung Lösungen, welche bei Verdünnung mit Wasser nicht getrübt werden, auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefel-, Salz- oder Essigsäure aber eine bedeutende Menge Eiweißsubstanz fallen lassen, die in allen Eigenschaften der mit destillirtem Wasser dargestellten gleicht. Conglutinpräparate aus Lupinen lösten sich zum grössten Theil in 5 prozentiger Kochsalzlösung. Aus dieser Lösung fällt die 4—5fache Menge Wasser eine zähschleimige, dem Gliadin ähnliche Masse, die nach dem Waschen mit Wasser mit Alkohol übergossen hart und bröcklig wird. Aus der Mutterlauge fällt Kupfervitriol noch einen Niederschlag. Der in Salzlösung unlösliche Theil wird je nach der Reinheit der Präparate fast vollständig von kalischem Wasser gelöst und von Säuren wieder ausgefällt. Das Conglutin der Lupinen ist also identisch mit dem der Erdnuss und der Sonnenblumensamen, nicht identisch mit dem der Mandeln, Haselnüsse und Pfirsichkerne. Krystallisationsversuche nach dem Grübler'schen Verfahren waren ohne Erfolg. Erbsen, wie auch ältere Präparate von Erbsen- und Saubohnenlegumin gab an Kochsalzlösung eine durch Wasser fallbare Substanz ab, die grosse Aehnlichkeit mit dem Conglutin der Mandeln und Lupinen hat.

Schotten.

Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung des Kaliumpikrats von Sarrau und Vieille (*Compt. rend.* 93, 61). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Zersetzung der Explosionsstoffe haben die Verfasser jetzt das pikrinsaure Kalium in ihrem früher beschriebenen Apparat zur Explosion gebracht und gefunden, dass auch hierbei, wie bei der Explosion der Schiessbaumwolle bei wachsendem Druck in dem geschlossenen Raum d. h. bei Anwendung grösserer Mengen des Explosionsstoffes die Menge der Kohlensäure (aus dem Kohlenoxyd) auf Kosten der Menge des Wasserdampfes zunimmt und dass zugleich aus dem Wasserstoff Sumpfgas sich bildet. Das Gasgemenge besteht aus:

	Durchschnittsdichtigkeit		
	0.028	0.3	0.5
HCN	1.98	0.32	0.31
CO ₂	10.56	13.37	20.48
CO	62.10	59.42	50.88
CH ₄	0.17	2.38	5.39
H	10.31	6.77	2.68
N	16.88	17.74	18.26

Die festen Zersetzungprodukte bestehen aus Kaliumcarbonat, Cyankalium und ein wenig Kohle. Die Menge des Cyankaliums beträgt für die drei erwähnten Dichtigkeitsverhältnisse 29.8, 34.7 und 24.3 pCt.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber das Fluid Meat von S. Darby. Bemerkung zur vorstehenden Notiz von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* 16, 208—211, 212—214). Das Fluid Meat, ein peptonisirtes, mit Chlornatrium versetztes Fleischpräparat, enthält nach den Analysen von Rubner und von Stenhouse und Groves 79.21—69.38 pCt. festen Rückstand, und letzterer 10.36—11.68 pCt. N, 30.1—53.97 pCt. Pepton, 17.62 bis 18.64 pCt. Asche. (Vgl. Niederstadt, *diese Berichte XIV*, 1013.) — Gegen Darby behauptet Rubner, dass ausser Pepton auch andere Fleischextraktivstoffe durch Phosphorwolframsäure und Salzsäure gefällt werden.

Herter.

Einige neue Reaktionen der Milch von C. Arnold (*Arch. Pharm.* XVI, 41). Frische Milch wird durch Guajactinktur blau gefärbt, wodurch sie sich von aufgekochter Milch, welche ungefärbt bleibt, unterscheidet. Oeleulsionen übrigens werden ebenfalls gefärbt¹⁾. — Frische Milch, mit Jodkaliumkleister und Terpentinöl ver-

¹⁾ Diese Thatsachen sind bereits durch H. Schacht (*Arch. Pharm.* (1843), II. F. 35, 10) beobachtet werden. D. Ref.