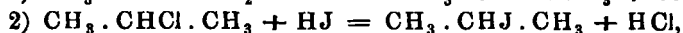


## Organische Chemie.

Ueber die Entstehung von Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft unter der Einwirkung von erhitztem Platin von E. F. Herroun (*Chem. societ.* 1881, I, 471). Wenn mit Hilfe eines Aspirators Luft durch Ammoniaklösung und Benzol und dann über einen zum Glühen erhitzten Platindraht geleitet wird, so bildet sich ausser Ammoniumcarbonat, -nitrit und -nitrat Harnstoff. Das Benzol kann durch Acetylen ersetzt werden.

Schotten.

Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Propylenchlorojodür und auf Isopropylchlorür von R. D. Silva (*Compt. rend.* 93, 739). Nach den Beobachtungen des Verfassers entsteht beim anhaltenden Einleiten von Jodwasserstoffgas in Epichlorhydrin neben Propylchlorür auch Propyljodür. Diese Reaktion ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass Jodwasserstoff mit Propylchlorür zu Propyljodür und Salzsäure sich umzusetzen vermöge. Eine ähnliche Beobachtung ist von Sorokin (*diese Berichte* III, 626) publicirt. Durch Erhitzen von Propylenchlorojodür mit Jodwasserstoffsäure bildet sich nämlich Isopropyljodür. Die Reaktion muss hierbei in zwei Phasen verlaufen:



d. h. es muss das Chlorojodür die angegebene Constitution besitzen, zunächst Isopropylchlorür und aus diesem erst das Jodür entstehen. Es ist Verfasser gelungen, die Richtigkeit seiner Annahme zu erweisen. In der That entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Propylenchlorojodür und concentrirter Jodwasserstoffsäure Isopropylchlorür; andererseits setzt sich das Isopropylchlorür beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodür um. Schliesslich sei erwähnt, dass nach den Versuchen des Verfassers bei der Vereinigung von Propylen mit Chlorjod lediglich das Chlorojodür  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{J}$  und nicht zugleich das Isomere  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  entsteht.

Pinner.

Organometalle mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen von J. Sakurai (*Chem. societ.* 1881, I, 485). Wenn eine ätherische Lösung von Methylenjodid mit überschüssigem Quecksilber und etwas Quecksilberjodid in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so bilden sich das schon früher (*diese Berichte* XIII, 2088) beschriebene Monoquecksilbermethylenjodid,  $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$ , und das Di-quecksilbermethylenjodid,  $\text{JHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgJ}$ . Das letztere ist in heissem Methylenjodid nur sehr wenig löslich und krystallisirt vor jenem aus. Es bildet ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches gegen  $230^\circ$  unter

Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung oder verdünnter Salzsäure liefert es Quecksilbermethyljodid,  $\text{JHgCH}_3$ . Letzteres entsteht auch bei der Behandlung des neuen Jodids mit Jodäthyl oder Bromäthyl statt eines erwarteten Propylquecksilberjodürs. Jod zersetzt das Di- wie das Monoquecksilbermethylenjodid glatt in Methylenjodid und Quecksilberjodid. — Ausser den in Methylenjodid löslichen Körpern war in geringer Menge ein vollständig unlöslicher entstanden, der sowohl nach der Analyse, als weil er bei der Behandlung mit Jod nicht Methylenjodid, sondern Jodoform liefert, für den Körper  $\text{CH}(\text{HgJ})_3$  gehalten werden muss. Er würde seine Entstehung dem im Methylenjodid enthaltenden Jodoform verdanken. Schotten.

**Notiz über die Bildung von Amylfluorid** von S. Young (*Chem. societ.* 1881, I, 489). Durch Einleiten von Fluorwasserstoff in kalt gehaltenes Amylen, Neutralisiren mit Barythydrat und fraktionirte Destillation wurde ein helles, chloroformähnlich riechendes, zwischen 75 und 80° siedendes Liquidum erhalten, welches nach der Analyse neben Amylen 68.73 pCt. Amylfluorid enthielt. Die niedriger, wie die höher siedenden Fractionen enthielten weniger davon. Sämmtliche Operationen wurden in Bleigefässen vorgenommen. Schotten.

**Synthese von  $\alpha$ -Isoheptan** von Th. Purdie (*Chem. societ.* 1881, I, 464). Das bei 89.5° siedende Heptan wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus Isobutyljodid und Natriumacetessigäther wurde Isobutylacetessigäther und durch dessen Verseifung mit wässriger Kalilauge Methylisopentylketon hergestellt. Das Keton lieferte bei der Reduktion mit Natrium 72 pCt. Carbinol. Letzteres wurde durch Jodwasserstoffsäure in das Jodid und dieses durch Zink und Salzsäure in  $\alpha$ -Isoheptan übergeführt. Bei der Reduktion des Ketons entstand neben dem Carbinol das bei 30° schmelzende und bei 268° siedende Diisobutylpinakon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Schotten.

**Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd** von N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 495). Die Darstellung des Glyoxals aus Salpetersäure und Aldehyd (*diese Berichte* XIV, 1713) wird folgendermaassen ausgeführt. In enge  $\frac{1}{4}$  Liter fassende Cylinder werden 160 ccm einer Aldehydlösung (aus gleichen Theilen Aldehyd und Wasser bestehend), dann vorsichtig, durch eine bis an den Boden reichende Trichterröhre, 20 ccm Wasser, unter daselbe 64 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36—1.37 und endlich unter diese 2—3 ccm rother, rauchender Salpetersäure gegossen. Die Cylinder werden bei Zimmertemperatur in einem Wasserbade stehen gelassen. Wie sich beobachten lässt, beginnt sofort ein Diffundiren des Aldehyds in die wässrige Schicht, bis zu welcher sich auch ziemlich schnell die Färbung des Stickstofftetroxyds verbreitet. An der Grenze zwischen der Säure- und der Wasserschicht entsteht die

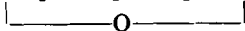
dunkelgrüne Färbung der salpetrigen Säure und erscheinen die ersten Gasbläschen, die sich später auch in den andern Theilen der Flüssigkeit bilden. Nach ungefähr 4 Stunden verschwindet die grüne Färbung und die einzelnen Schichten sind nicht mehr zu unterscheiden. Die Gasentwicklung dauert jedoch noch 5 bis 6 Tage. Wird dann der Inhalt der Cylinder eingedampft, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, der hauptsächlich aus Glyoxal besteht. Dass der Entstehung des Glyoxals die Bildung von Paraldehyd vorangeht, wird erstens dadurch bewiesen, dass nach 4—6 stündigem Stehen der Cylinder in der Aldehydschicht immer Paraldehyd nachgewiesen werden kann, und zweitens durch die bedeutendere Ausbeute an Glyoxal, wenn an Stelle des Aldehyds Paraldehyd oxydirt wird. Zur Untersuchung der aus den Cylindern entweichenden Gase wurden dieselben über Quecksilber aufgefangen. Sie erwiesen sich als bestehend aus: 19.5 pCt. Kohlensäure, Aldehyddämpfen und Wasser, 73.1 pCt. Stickstoffoxydul und 7.4 pCt. Stickstoff (die Angaben in *diesen Berichten* XIV, 1714 sind, infolge eines Fehlers im Original, nicht richtig). Der Oxydationsverlauf des Aldehyds mittels Salpetersäure ist also ziemlich verwickelt; merkwürdiger Weise geht er nur dann vor sich, wenn die Salpetersäure Stickstofftetroxyd enthält. Jawein.

Ueber die **Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aldehyde** von N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 504). Gegen die Ansicht Erlenmeyer's, dass die Bildung der Amidonitrile aus Blausäure und Aldehydammoniaken nach Art einer Aetherisation vor sich gehe, spricht der schnelle von Wärmeentwicklung begleitete Verlauf dieser Reaktionen. Nimmt man dagegen an, dass bei denselben zuerst der Aldehyd frei wird und zugleich Ammoniumcyanid entsteht, so ist es leicht möglich, dass die beiden letzteren Verbindungen sich unter Ausscheidung von Wasser zu Amidonitrilen vereinigen. Ist diese Voraussetzung richtig, so müssen die Amidonitrile durch Einwirken von Cyanammonium auf die Aldehyde erhalten werden können, was die ausgeführten Versuche auch wirklich bestätigt haben. Es wurden zu diesem Zwecke 10 g Acetaldehyd und 270 g einer 3procentigen wässrigen Lösung von Cyanammonium zusammengemischt, nach ungefähr 20 Minuten ein Ueberschuss starker Salzsäure zugefügt, das Gemisch einige Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt, von dem beim Eindampfen sich ausscheidenden Salmiak abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, nach Entfernen des letzteren mit Bleihydroxyd gekocht, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die, nach dem Abdampfen erhaltene, krystallinische Masse durch Behandeln mit Kupferhydroxyd in das Kupfersalz übergeführt, welches aus Wasser in feinen, dunkelblauen Prismen krystallisirt. Die Bestimmung des Kupfers ergab 30.71 pCt., während

das Salz des Alanins,  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , 30.84 pCt.  $\text{CuO}$  erfordert. Dasselbe, obige Voraussetzung bestätigende Resultat ergaben die Versuche mit Valeraldehyd, der mit der Cyanammoniumlösung einige Minuten lang geschüttelt wurde. In der hierbei entstandenen oberen Schicht schieden sich nach dem Erwärmen derselben auf dem Wasserbade und tagelangem Stehen nadelförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei  $70^\circ$  schmolzen. Dieselben waren, aller Wahrscheinlichkeit nach, das von Strecker aus Valeraldehydammoniak und Blausäure erhaltene Alkaloid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3$ , (*Ann. Chem.* 130, 217) denn beim Kochen mit Salzsäure zerfielen sie in Leucin und Salmiak. Wurde, nach dem Zusammenschütteln des Aldehyds mit der Cyanidlösung, sogleich ein Ueberschuss starker Salzsäure zugefügt, so bildeten sich unter Erwärmung und Ausscheidung dichter Dämpfe weisse Flocken, die nach 3stündigem Kochen am Rückflusskühler wieder verschwanden, während die Flüssigkeit schon Leucin und Salmiak enthielt, deren Trennung durch Eindampfen und Abfiltriren der sich ausscheidenden Salmiakkrystalle bewirkt wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit essigsauerm Kupfer gefällt, das in blauen Schüppchen erhaltene Salz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und endlich das Leucin aus Wasser umkrystallisirt. Leucin bildet sich auch beim Einwirken von trockenem Cyanammonium auf Valeraldehyd. Werden 16 g des letzteren zu 8 g des ersteren allmählich gegossen, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus der durch starke Salzsäure eine dichte, weisse Masse ausgeschieden wird, die mit Wasser verdünnt, 2 bis 3 Stunden lang gekocht und dann zur Entziehung des Leucins wie oben behandelt wurde. Aus 16 g Aldehyd erhielt man 9.7 g des Kupfersalzes mit 24.33 pCt.  $\text{CuO}$ . Der Formel  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$  entsprechen 24.55 pCt.

Jawein.

Ueber das Reduktionsprodukt des Succinylchlorids und die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure von A. Saytzev (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 479). Bei der Reduktion des Succinylchlorids hatte Verfasser schon früher (*Ann. Chem.* 171, 258) eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  erhalten, die er damals für den Aldehyd der Bernsteinsäure hielt. Erst später (*diese Berichte* XIII, 1061) erkannte er, dass diese Verbindung das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure ist:  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ . Zur Dar-



stellung desselben verfuhr Verfasser ebenso wie früher, nur wurde die Trennung des Lactons von Wasser nicht durch vollständiges Abdampfen, sondern nach geringem Einengen, durch Extraction mittels Aether ausgeführt, da sich sonst mit den Wasserdämpfen auch ziemlich viel von dem Lacton verflüchtigt. Das Oxybuttersäurelacton siedet

unter 753.8 mm bei 203°. Das specifische Gewicht ist 1.1441 bei 0° und 1.1286 bei 16°; der Ausdehnungscoefficient 0.00086. Die Ueberführung des Lactons in die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure geschah durch Behandeln mit Baryumhydroxyd, Zersetzen mit Schwefelsäure, Entfernen des Ueberschusses der letzteren durch kohlensaures Blei, Fällern mit Schwefelwasserstoff, Einengen der Lösung und Ausziehen mittels Aether. Die normale  $\gamma$ -Oxybuttersäure ist eine schwach saure Flüssigkeit, die durch kohlensaure Salze, mit Ausnahme der der Alkalien, nicht vollständig gesättigt wird. Von den Salzen sind das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryum-, Calcium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz dargestellt worden.

Jawein.

Ueber das Diallylälthylcarbinol von A. Smirensky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 488). Die Darstellung dieses tertiären Alkohols gelang auf demselben Wege, wie die seiner Homologen, des Diallylmethylcarbinols und der beiden Diallylpropylcarbinole (*Ann. Chem.* 185, 170; 198, 362 und 197, 70). Das Diallylälthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 175—176° siedet (743.5 mm) und das spec. Gewicht 0.8776 bei 0° und 0.8637 bei 17° besitzt. Bei der Oxydation wurden Oxalsäure und das Salz einer nicht näher untersuchten Säure erhalten.

Jawein.

Ueber Isoheptylsäure aus Hexyljodür von Otto Hecht (*Ann. Chem.* 209, 338). Ausser den vom Verfasser in den *Berichten* XI, 1781 bereits mitgetheilten Oxydationsprodukten der Isoheptylsäure (Essigsäure und Buttersäure) sind jetzt Ester und Salze beschrieben. Die Ester wurden durch Stehenlassen der Säure mit dem betreffenden Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Der Methyl-ester,  $C_7H_{13}O_2 \cdot CH_3$ , ist eine stark riechende, bei 156—157° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.879 bei 15°. Der Aethyl-ester siedet bei 172—173°,  $D = 0.8685$  bei 15°, der Propylester siedet bei 191—192°,  $D = 0.8635$  bei 19°, der Isopropylester siedet bei ca. 177°,  $D = 0.859$  bei 19°. Das Kaliumsalz ist sehr zerfliesslich und trocknet über Schwefelsäure zu einer seifenartigen Masse ein. Es reagirt alkalisch und ist leicht in Wasser und Weingeist löslich. Ihm ähnlich ist das Natriumsalz. Das Lithiumsalz ist wasserfrei und nicht zerfliesslich. Das Baryumsalz enthält  $1\frac{1}{2}H_2O$ , welche es über Schwefelsäure fast vollständig verliert. Bei 2° lösen 100 Th. Wasser 30 Th. des trocknen Salzes. Das Strontiumsalz bildet lange Nadelbüschel, die  $2H_2O$  enthalten. 100 Th. Wasser lösen bei 2° 19.18 Th. des Salzes. Das Calciumsalz, welches aus der Lösung in zähen, krystallinischen Häuten sich abscheidet, enthält  $1\frac{1}{2}H_2O$ ; es ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, aus welchem es sich wasserfrei abscheidet. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der aus Wasser (bei 4° lösen sich 0.23 Th. in 100 Th. Wasser) in Nadelsternen krystallisirt. Für das

Kalksalz ist die Löslichkeit bei 12 verschiedenen Temperaturgraden zwischen  $0^{\circ}$  und  $97.5^{\circ}$  bestimmt und in einer Curve anschaulich gemacht worden. Pinner.

Ueber einen Fall des Uebergangs der Weinsteinsäure in Traubensäure (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1), 510). Bei der Anwendung der Weinsäure in der Färberei zum Zersetzen des Chlorkalks oder theilweisen Lösen der Thonerde bleibt der grösste Theil derselben als Kalksalz in den Rückständen der Aetzküpe zurück, aus welchen die Wiedergewinnung der Weinsäure nach der Methode von A. Müller (*Wagner's Jahresber.* 1871, 818) ausgeführt wird. Verfasser erhielt jedoch beim Arbeiten nach dieser Methode nur ungenügende Resultate, was seiner Ansicht nach hauptsächlich dadurch verursacht wird, dass in den meisten russischen Fabriken die Rückstände aus den Küpen nicht alle 2—3 Wochen, sondern 2—4 mal jährlich entfernt werden. Durch einfaches Abschlämmen lassen sich die Rückstände in zwei fast gleiche Theile trennen, von denen der eine, die feineren Theilchen enthaltende, nach dem Behandeln mit Essigsäure ein Produkt liefert, das fast 90 pCt  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  enthält. Trotzdem erhält man beim Anarbeiten dieses Salzes keine Weinsäure. Aus seiner Lösung in Salzsäure wird es durch Ammoniak wieder ausgefällt. Diese Eigenschaft ist nun für die Traubensäure charakteristisch. In den Küpen, in denen die Temperatur selten über  $50^{\circ}$  steigt, muss also ein Uebergang des Calciumsalzes der Weinsäure in das Salz der isomeren Traubensäure vor sich gehen. Jawein.

Synthesen mittels Malonsäureester von M. Conrad, C. A. Bischoff und M. Guthzeit (*Ann. Chem.* 209, 211—248). a) Ueber Nitrosomalonsäureester und dessen Derivate von M. Conrad und C. A. Bischoff (S. 211—218) ist bereits in den *Berichten* (XIII, 599) mitgetheilt. — b) Ueber Monochlormalonsäureester und Tartronsäure (S. 218—232) ist zum Theil in den *Berichten* (XIII, 600 und XIV, 617) publicirt. Nachzutragen ist, dass die Tartronsäure bei vorsichtigem Erhitzen auf  $110$ — $120^{\circ}$  sublimirt und bei  $185$ — $187^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt, dass ihr Natriumsalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Na}_2$ , leicht in Wasser, schwer in Weingeist sich löst und dass ihr Bleisalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Pb}$ , ein krystallinischer, ihr Silbersalz,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$ , ein käseiger, aus vielem heissen Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag ist. Mit weingeistigem Ammoniak setzt sich der Chlormalonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur um zu Chlormalonylamid,  $\text{CHCl}(\text{CONH}_2)_2$ , welches in farblosen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Weingeist und Aceton in der Hitze leicht löslich ist, bei  $170^{\circ}$  schmilzt und bei  $175^{\circ}$  sich zersetzt. Durch Kochen mit Anilin wird der Chlormalonsäureester in Anilidomalonylanilid,  $\text{CH}(\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CONH}\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , übergeführt, welches

bei 162° schmelzende Prismen bildet. — c) Ueber Aethyl- und Isobutylchlormalonsäureester, Aethyl- und Isobutyltartronsäure, Aethyl- und Isobutylhydroxyessigsäure von M. Guthzeit (S. 232—241; vgl. *Berichte a. a. O.*). Die Isobutylmalonsäure,  $C_4H_9 \cdot CH(CO_2H)_2$ , ist eine in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche, bei 107° schmelzende Substanz, die Isobutyltartronsäure,  $C_4H_9 \cdot C(OH) \cdot (CO_2H)_2$ , ist sehr zerfließlich, sehr leicht löslich und schmilzt bei 110—114°. — d) Ueber Benzylchlormalonsäureester, Benzyltartronsäure und Phenylmilchsäure von M. Conrad (S. 241—248) vgl. *Berichte* XIII, 2159.

Pinner.

**Ueber Anhydroverbindungen von H. Hübner (Fortsetzung)** (*Ann. Chem.* 209, 339—384). Nur Folgendes ist in den in den *Berichten* von Hrn. Hübner publicirten Abhandlungen nicht enthalten. Durch Erhitzen von Orthonitranilin mit entwässerter Oxalsäure auf 120—140° erhält man eine Schmelze, der durch Alkohol und Eisessig Oxnitranilsäure,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_2O_2OH + 2H_2O$ , und deren Aether entzogen werden kann, während Oxnitranilid zurückbleibt. Die Oxnitranilsäure ist sehr schwer in Alkohol löslich und bildet braunröthlich gefärbte, silberglänzende Nadeln; ihr Aethyläther ist leicht in Alkohol löslich und bildet bei 112° schmelzende Nadeln. Das Oxnitranilid,  $(C_6H_4NO_2 \cdot NH)_2C_2O_2$ , ist unlöslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Eisessig, leicht löslich in Anilin, woraus es in blassgelben, oberhalb 300° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das aus Ameisensäure und o-Nitranilin dargestellte Formnitranilid ist leicht in heissem Wasser, Alkohol u. s. w. löslich und krystallisirt in gelben bei 122° schmelzenden Nadeln. Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig giebt das Oxnitranilid das

Anhydroxanilid,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} \text{---} C \text{---} C \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} C_6H_4$ , welches un-

löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleum ist, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, ziemlich leicht in Eisessig sich löst, bei 300° noch nicht schmilzt und unzersetzt sich verflüchtigt. Das Chlorhydrat,  $C_{14}H_{10}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$ , scheidet sich aus starker Salzsäure in farblosen Nadeln aus und ist durch Wasser zersetzbar. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln, das Sulfat,  $C_{14}H_{10}N_4 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  und das Nitrat farblose Nadeln.

Das Orthonitrosuccinanilid (*diese Berichte* VIII, 1225) giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Diamidobenzol und Bernsteinsäure, dagegen bei Ausschluss von Wasser (Reduktion mit Zinn und mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig) die Anhydrobase,

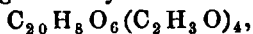


aus starker Salzsäure in farblosen Nadeln krystallisirt.

Dinitrosuccinanilid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ , krystallisirt aus kochendem Anilin (in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es sehr wenig oder gar nicht löslich) in gelben bei  $260^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Succinditoluidid,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ , durch Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. Toluidin dargestellt, schmilzt bei  $256^\circ$ . Beim Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 bildet es eine nur unter Zersetzung schmelzende Tetranitroverbindung, mit etwas schwächerer Salpetersäure eine Dinitroverbindung,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$ , welche bei  $217^\circ$  schmilzt. Pinner.

Ueber Gallein und Cörolein von Karl Buchka (*Ann. Chem.* 209, 249—277). Dem vom Verfasser in *den Berichten* (XIV, 1326) gegebenen Auszuge aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist Folgendes hinzuzufügen. Das Tetraacetyl-gallein bildet kleine farblose, bei  $247 - 248^\circ$  schmelzende Blättchen, das Tetrabenzoyl-gallein bei  $231^\circ$  schmelzende Nadeln, das Dibromgallein,  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_7$ , goldgrün glänzende, leicht in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform lösliche Krystalle, das Tetraacetyldibromgallein farblose, bei  $234^\circ$  schmelzende Blättchen, das Hydrogallein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_7$ , ist ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Das Gallin  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$  durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Gallein, Ansäuern der Lösung und Ausziehen mit Aether aus der sauren Flüssigkeit dargestellt, krystallisirt in farblosen feinen Nadelchen, die an der Luft sich schnell roth färben und leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, etwas schwerer in Wasser löslich sind. Seine Tetraacetylverbindung,  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ , bildet farblose, bei  $220^\circ$  schmelzende Blättchen. Das Pentacetyl-gallol,  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$ , schmilzt bei  $230^\circ$ . Beim Schmelzen von Gallein mit Kali entsteht Anhydropyrogallolketon  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6$ , welches schwer in Wasser, leicht in Alkalien sich löst, unter Zersetzung bei hoher Temperatur schmilzt und mit Essigsäureanhydrid eine in farblosen, bei  $237^\circ$  schmelzenden Würfeln krystallisirende Tetracetylverbindung liefert. — Das in Wasser, Weingeist und Aether äusserst wenig lösliche Cörolein giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien unter Reduktion leicht in Wasser lösliche Doppelverbindungen; das Triacetat,  $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ , krystallisirt aus Eisessig in zarten rothen Nadeln. Das Cörolin liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Tetraacetat





welches gelbe bei 256° schmelzende Nadeln bildet. Ueber Zinkstaub destillirt geht das Cörulein in Phenylanthracen über. Pinner.

**Ueber direkte Bildung von Phenol aus Benzol** von C. T. Kingzett (*Chem. News* 44, 229). Im Anschluss an die Mittheilung von Leeds (diese Berichte XIV, a, 975), welcher durch Wasserstoffsuperoxyd Benzol zu Phenol oxydirte, versuchte der Verfasser, ob in einem Gemisch von Terpentinöl, Benzol und Wasser, durch welches bei + 60° ein Luftstrom streicht, ebenfalls Gelegenheit zur Phenolbildung gegeben wäre. Er erhielt jedoch, trotzdem sich in dem Wasser die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen liess, kein Phenol. Zwar erhielt er mit Bromwasser, Ferrosulfat, Ferrichlorid, Permanganat, kaustischen Alkalien Reaktionen, welche theils für Thymol oder Pyrogallussäure, theils für Phenol sprachen; allein gerade der Niederschlag mit Bromwasser unterschied sich wesentlich von dem bei Phenol erhaltenen. Aus der Abhandlung klingt ein leiser Zweifel heraus, ob die von Leeds erhaltene Substanz wirklich Tribromphenol gewesen ist; der Versuch von Leeds selbst ist durch Kingzett aber nicht wiederholt worden. Mylius.

**Ueber die Komenensäure** von T. Reibstein (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 284). Dem schon von Ost Veröffentlichten (diese Berichte XIV, 1407) ist aus der vorliegenden, ausführlichen Mittheilung Folgendes hinzuzufügen. Die Komenaminsäure ist eine Oxyssäure,  $C_5H_3NO \begin{smallmatrix} \backslash OH \\ / CO_2H \end{smallmatrix}$ , deren Aethylester (Schmelzpunkt 205°) mit Basen Salze bildet. Das mit 2 Molekülen aq. in kleinen, gelben Nadeln krystallisirende Barytsalz scheidet sich aus, wenn man Chlorbaryum zu einer Lösung des Esters in wässrigem Ammoniak fügt. Die Komenaminsäure entsteht auch beim Erhitzen der Bromkomenensäure mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°. Die Oxykomenensäure entsteht durch Erhitzen der Bromkomenensäure mit Barytwasser, Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Ihr Aethylester schmilzt bei 204°, dessen Diacetylderivat bei 75°. Sie bildet zweifach saure und neutrale Salze. Im geschlossenen Rohr bei 160° mit Ammoniak behandelt, geht sie in die Oxykomenaminsäure über, welche wahrscheinlich zur isomeren Amidokomenensäure in derselben Beziehung steht, wie die Pyromekazonsäure zur Amidopyromekonsäure. Schotten.

**Ein neues Chininderivat** von E. Rennie (*Chem. societ.* 1881, I, 469). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein starrer, nicht krystallisirter Körper, dessen Analyse zu der Formel eines Dinitrochinins + 1 Molekül aq. führte. Das Wasser entweicht erst bei einer Temperatur von 120—130°. Der Körper ist leicht löslich in Säuren und Alkohol, kaum löslich in Aether und Wasser. Schotten.

Ueber ein neues Chinaalkaloïd von Arnaud (*Compt. rend.* 93, 593). In einer sehr dichten, tief braunrothen Chinarinde mit harzigem Bruch aus das Provinz Santander (Columbien) hat Verfasser neben Cinchonin ein mit dem Hydrocinchonin gleich zusammengesetztes Alkaloïd, welches er Cinchonamin nennt, aufgefunden. Die Rinde wurde mit Kalkmilch behandelt, das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann mit kochendem, starkem Weingeist erschöpft. Das nach Verjagung des Alkohols bleibende Basengemisch wurde in überschüssiger, verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Krystallisation überlassen, wobei das salzsaure Cinchonamin, welches in der Kälte wenig löslich ist, sich ausscheidet, während das Cinchoninsalz in Lösung bleibt. Das Cinchonamin,  $C_{19}H_{24}N_2O$ , krystallisirt aus kochender, alkoholischer Lösung in farblosen, glänzenden Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich bei  $27^\circ$  in 100 Theilen Aether und in 31.6 Theilen 90 procentigem Alkohol, schmilzt bei  $195^\circ$ , erstarrt zu einer amorphen, durchscheinenden Masse, reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und ist rechtsdrehend. (In 93 procentigem Alkohol  $[\alpha]_D = +117.9^\circ$ .) Es neutralisirt vollkommen die Säuren und bildet meist wenig lösliche Salze. In saurer Lösung zeigt es keine Fluorescenz. Aus seinen Salzen wird es durch Kali und Ammoniak gefällt.

Das Chlorhydrat,  $C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl + H_2O$ , ist wenig in Wasser, namentlich bei Gegenwart freier Säure löslich und krystallisirt leicht in Prismen. Das Chloroplatinat,  $(C_{19}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , ist ein fast unlöslicher, hellgelber Niederschlag. Das in Wasser sehr leicht lösliche Sulfat krystallisirt nur aus Alkohol. Das Nitrat ist ein fast unlöslicher Niederschlag, ebenso sind das Jodhydrat und das Acetat wenig löslich. Die saure, schwefelsaure Lösung der Base zeigt die Rotation  $[\alpha]_D = +45.5$  bei  $16^\circ$ . Pioneer.

Ueber eine neue Reihe von Basen, die sich vom Morphin ableiten von E. Grimaux (*Compt. rend.* 93, 591). Wird das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Codeïn erhaltene Codeïnjodmethylat mit Silberoxyd behandelt und die Lösung auf dem Wasserbad eingengt, so erhält man nicht das Hydrat der quartären, sondern eine feste, krystallisirbare, tertiäre Base, die Verfasser Methocodeïn,  $C_{17}H_{17}(CH_3)NO_2 \cdot OCH_3$ , nennt, isomer mit dem früher von ihm beschriebenen Codäthylin (Oxäthylmorphin),  $C_{17}H_{18}NO_2 \cdot OC_2H_5$ . Die neue Base ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und scheidet sich aus schwachem Alkohol in glänzenden, bei  $118.5^\circ$  schmelzenden Nadeln aus. Aus ihren Salzen wird die Base durch Ammoniak gefällt, wodurch sie sich vom Codeïn und Codäthylin unterscheidet. Ihr Chlorhydrat ist krystallisirbar. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie braun gefärbt; setzt man einige Tropfen Wasser hinzu, so löst sie sich zu einer intensiv blauviolett gefärbten Flüssigkeit, die auf weiteren Wasserzusatz hellroth, schliesslich farblos wird.

Diese charakteristische Reaktion gleicht vollkommen der des Cryptopins. Dieselbe Base entsteht auch, aber in geringerer Menge beim Kochen von Codeinjodmethylat mit Kaliumhydrat. Ferner giebt das Codäthylinjodmethylat bei der Behandlung mit Silberoxyd oder Kaliumhydrat eine bei  $132^{\circ}$  schmelzende tertiäre Base, welche die charakteristische Reaktion mit Schwefelsäure ebenfalls zeigt. Das Methocodein wirkt auf den Organismus weniger heftig, wie das Codäthylin und zwar brechenenerregend und narcotisch.

Pinner.

Ueber die spezifische Drehung der Maltose von E. Sundwik (*Zeitschr. physiol. Chem.* 5, 427). Die spezifische Drehung einer durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigten Maltose wurde in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Sullivan  $(\alpha)_D = 150.04^{\circ}$  gefunden. Die Drehung scheint sowohl von der Concentration, als von der Temperatur der Lösung unabhängig zu sein. (Vergl. auch *diese Berichte* XIV, 541, 365.)

Schotten.

Ueber ein neues Kohlehydrat von E. Morelle (*Compt. rend.* 93, 646). Die von Garrau im Jahre 1850 aus *Bergenia sibirica* isolirte und Bergenin genannte Substanz ist von Morelle eingehender studirt worden. Er stellte dieselbe durch Erschöpfen des Stammes der Pflanze mit  $80^{\circ}$  heissem Wasser, Fällen der Gerbsäure aus der Lösung mit Bleiacetat und Verdampfen nach Entbleiung des Filtrats dar. Die neue Verbindung, die jetzt Bergenit genannt wird, krystallisirt leicht in kleinen orthorhombischen Krystallen, schmeckt bitter, dreht nach links  $([\alpha]_D = -51^{\circ} 36')$ , ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, leichter in der Hitze löslich, besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_5 + H_2O$ , das spezifische Gewicht 1.5445, schmilzt in ihrem Krystallwasser bei  $130^{\circ}$ , wird bei weiterem Erhitzen allmählich wasserfrei und wieder fest, zersetzt sich bei  $230^{\circ}$  und wird durch Säuren nicht zerlegt. Mit Eisessig 24 Stunden lang auf  $100^{\circ}$  erhitzt liefert der Bergenit ein Monacetat,  $C_8H_9O_5 \cdot C_2H_3O$ , als weisse, amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht lösliche Masse. In analoger Weise entsteht mit Baldriansäure ein Monovalerat. Chloracetyl giebt mit Bergenit bei  $100^{\circ}$  ein Triacetat  $C_8H_7O_5(C_2H_3O)_3$ , welches in rhomboïdalen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $280^{\circ}$  in Pentacetat  $C_8H_5O_5(C_2H_3O)_5$ , eine aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, sich umwandelt. Es ist demnach der Bergenit ein fünfatomiger Alkohol.

Pinner.