

Als Zusammensetzung dieses Rückstandes fand der Verfasser 64.54 C, 21.03 H, O, 8.01 O, 3.76 Cl, 0.45 N, 2.53 Asche, während Schützenberger und Beourgeois (*Comp. rend.* 1875) in einem durch Lösung weissen Eisens in Kupfersulfat erhaltenden Rückstande 64.0 C, 26.1 H₂O, 8.1 kieselhaltende Asche, 1.8 nicht bestimmte Bestandtheile gefunden hatten.

Schertel.

Organische Chemie.

Beitrag zur Kenntniss des Conchinamins von A. C. Oudemans (*Ann. Chem.* 209, 38—62; s. *diese Berichte* XIV, 2248).

Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyle verschiedener Chlorirungsstufen von J. Bogomolez (*Ann. Chem.* 209, 70—93; s. *diese Berichte* XIV, 2066).

Ueber einige Aether des Naphthalins von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 132—134).

Ueber Naphtyläther von C. Gräbe (*Ann. Chem.* 209, 147—151; vergl. *diese Berichte* XIII, 1849).

Ueber α - und β -Naphtylen-Phenylenoxyd von J. v. Arx (*Ann. Chem.* 209, 141—147; vergl. *diese Berichte* XIII, 1726).

Ueber α - und β -Naphtyl-Phenylamin von J. Streiff (*Ann. Chem.* 209, 151—161; grösstentheils enthalten in *diesen Berichten* XIII, 1851).

Ueber α - und β -Dinaphtylenoxyd von W. Knecht und J. Unzeitig (*Ann. Chem.* 209, 134—141; vergl. *diese Berichte* XIII, 1724).

Die Condensationen der Brenztraubensäure von Carl Böttlinger (*Ann. Chem.* 208, 122—142); ist grösstentheils vom Verfasser bereits mitgetheilt.

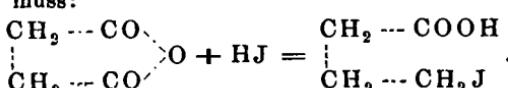
Ueber die Alkaloiden der Belladonnawurzel und des Stech-
apfelsamens von E. Schmidt (*Ann. Chem.* 208, 196—223; vergl. *diese Berichte* XIV, 196—223).

Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde von Karl Garzarolli-Thurnlackh (*Ann.* 210, 63—79). Lässt man zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl eine ätherische Chlorallösung tropfenweise zufiessen, so erstarrt allmählich unter mässiger Gasentwickelung der Kolbeninhalt zu einem aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Ihrem Chlorgehalt nach haben die Krystalle die Zusammensetzung $CCl_3 \cdot CH_2O(ZnC_2H_5)$. Wird darauf nach 14tägigem Stehen die Reaktionsmasse in kleinen Portionen in Wasser eingetragen, so scheidet sich unter Gasentwickelung ein

schweres Oel ab, dessen Hauptmenge bei 151° (Bar. = 737 mm) siedet und in einer Kältemischung zur grossblätterigen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle sind $C_2H_3Cl_3O$ zusammengesetzt, demnach Trichloräthylalkohol, schmelzen bei 17.8° , besitzen angenehm ätherischen Geruch und sind wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether löslich. Die Dichte der Verbindung ist bei $23.3^{\circ} = 1.55$. Mit Acetylchlorid gibt die Verbindung ein Acetat, $C_2H_2Cl_3O \cdot C_2H_3O$, welches unter geringer Zersetzung bei 167° siedet und die Dichte 1.3907 bei 23.3° besitzt. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure liefert der Trichloräthylalkohol Trichloressigsäure. Durch Kalilauge wird der Alkohol in eigenthümlicher Weise zersetzt. Lässt man dieselbe anfangs unter Erwärmung zu dem Alkohol tropfen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, so scheidet sich beim Ansäuern ein dunkelgefärbtes Oel ab, das allmählich erstarrt und Trichloräthylglycolsäure ist, während der wässerigen Lösung durch Aether neben derselben Verbindung Monochlor-essigsäure entzogen werden kann. Die Trichloräthylglycolsäure, $CCl_3 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, krystallisiert in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 69.5° und ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Ihr Calciumsalz, $(C_4H_4Cl_3O_3)_2Ca + 3H_2O$, bildet ziemlich leicht lösliche, glänzende Nadelbüschel, das Silbersalz, $C_4H_4Cl_3O_3Ag$, dünne, breite, sich schwärzende Nadeln. Verfasser stellt für die Entstehung dieser Verbindungen folgende Gleichungen auf: $CCl_3 \cdot CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3 \cdot CH_2O \cdot ZnC_2H_5 + C_2H_4$, $CCl_3 \cdot CH_2OZnC_2H_5 + 2H_2O = CCl_3 \cdot CH_2OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6$, endlich $2CCl_3 \cdot CH_2OH + 4KHO = CCl_3 \cdot CH_2O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 3KCl + 3H_2O$. Aus Zinkmethyl und Chloral erhält man bei gleicher Behandlung Trichlorisopropylalkohol, $CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$, welcher in kleinen, farblosen Nadeln krystallisiert, bei 49.2° schmilzt, zwischen 150 und 160° siedet, leicht in Weingeist und Aether sich löst und mit Wasser zusammengebracht zu einem Oel zerfliesst.

Pinner.

Ueberführung des Butyrolaktons in die normale Buttersäure von A. Sayzew (J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881 (I), 555). Wenn von einer wässrigen Lösung von ungefähr 2 g Butyrolakton mit 15 g Phosphorjodid ungefähr $\frac{1}{2}$ abdestillirt wird, so kann dem Rückstande durch Ausschütteln mit Aether Jodbuttersäure entzogen werden, welche also aus dem Lakton nach folgender Gleichung entstanden sein muss:



Durch Behandeln mit Natriumamalgam ist die so erhaltene Jodbuttersäure in die normale Buttersäure übergeführt worden. Jawein.

Ueber Aldehydodisulfite von Aminsäuren und von Aminen von Hugo Schiff (*Ann.* 210, 123—132). Wie die schweflighaften Amine vereinigen sich auch die äusserst leicht zersetzbaren schweflighaften Amidosäuren mit Aldehyden zu stabileren neutralen Verbindungen. Die mit schwefliger Säure gesättigten, wässerigen Lösungen der Amidosäuren nehmen Aldehyde reichlich auf und bilden damit sehr leicht lösliche Verbindungen, deren Lösungen beim Verdunsten einen nur sehr langsam erstarrenden Syrup hinterlassen. So wurden dargestellt Benzaldehyd amidobenzoësäuredisulfit, $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot NH_2 + H_2SO_3 + C_6H_5 \cdot CHO$, Oenanthonglyco-coll-disulfit, $CO_2H \cdot CH_2NH_2 \cdot H_2CO_3 \cdot C_7H_{14}O$, Benzaldehyd-glycocol-disulfit, Helicinglycocol-disulfit, Isatinglycocol-disulfit, Oenanthonleucin-disulfit (hinterbleibt als nicht krystallisender Syrup), Helicinleucin-disulfit. Diese Verbindungen können nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden. — Mit Hrn. Piutti gemeinschaftlich hat Hr. Schiff ausserdem die von ihm früher dargestellten analogen Verbindungen nochmals analysirt, um die mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung derselben nach vieljähriger Aufbewahrung zu ermitteln.

Pinner.

Ueber Glycerindiformin von P. van Romburgh (*Compt. rend.* 93, 847). In der Absicht, das beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure nach Lonin entstehende Monoformin des Glycerins zu isoliren, hat Verfasser den nach dem Erhitzen des Gemenges auf 140° bleibenden Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers im Vacuum destillirt. Die Hauptmasse ging bei 20 mm Druck zwischen 165 und 178° über. Der bei 165—170° übergehende Anteil bestand hauptsächlich aus Diformin, $C_3H_5(OH)(OCHO)_2$, welches durch nochmalige Destillation im Vacuum gereinigt bei 163—166° siedet (20—30 mm Druck), erst bitter, dann sauer schmeckt, in Alkohol, Aether, Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff sich löst, durch Wasser in Glycerin und Ameisensäure zersetzt wird, die Dichte 1.304 bei 15° besitzt und beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure und Allylformiat zerlegt wird. Mit 5 Theilen Glycerin auf 220° erhitzt, liefert das Diformin erst Kohlensäure, dann in immer steigendem Masse Kohlenoxyd und Allylalkohol. Beim Erhitzen mit Oxalsäure geht es nicht in Triformin über. Verfasser glaubt daher, dass bei der Darstellung der Ameisensäure nicht das Monoformin, sondern das Diformin als Zwischenprodukt der Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin angenommen werden muss.

Pinner.

Ueber alkylensubstituirte Amidosäuren von Hugo Schiff (*Ann.* 210, 114—123). Verfasser beschreibt eine Anzahl von Verbindungen, die durch Vereinigung von Amidosäuren mit Aldehyden unter Wasseraustritt erhalten worden sind. Auf Zusatz einer warmen

wässerigen Lösung von Salicylaldehyd zu einer 60° heissen, 5—8 prozentigen Lösung von *m*-Amidobenzoësäure scheidet sich allmählich *o*-Oxybenzylamidobenzoësäure; $C_6H_4 \cdot CO_2H \cdot N = CH \cdot C_6H_4OH$, in gelblichen Nadeln ab, die sehr leicht in Alkohol und Benzin sich lösen und bei 190° zur orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen. Durch heisses Wasser wird die Verbindung zum Theil dissociirt. Eine ähuliche, bei 245° unter Zersetzung schmelzende Verbindung scheidet sich aus der Mischung von Amidosalicylsäure und Salicylaldehyd ($C_6H_3(OH)CO_2H \cdot N = CH \cdot C_6H_4OH$) in fast farblosen Nadeln ab. Aus Acetaldehyd und Amidobenzoësäure erhält man als unkristallinische, weisse, käsige, bald röthlich sich färbende Masse Aethylidenamidobenzoësäure, $C_6H_4CO_2H \cdot N = CH \cdot CH_3$, welche unter kochendem Wasser schmilzt und bei längerem Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung zu einer lebhaft rothen, erst oberhalb 200° schmelzenden Verbindung erhärtet und alsdann zum Theil aus dem Salze der Aethylidenamidobenzoësäure mit Aethylidenanilin, $C_6H_5N = CH \cdot CH_3$, besteht. Isobutylaldehyd giebt mit Amidobenzoësäure in verdünnter Lösung Isobutylidenamidobenzoësäure, die in feinen, bei $145—150^{\circ}$ schmelzenden Nadeln krystallisiert. Amylaldehyd giebt eine bei ca. 130° schmelzende Verbindung. Die aus Oenanthaldehyd gewonnene Verbindung ist zähflüssig und Benzaldehyd vereinigt sich nur schwierig mit Amidobenzoësäure. Dagegen erhält man leicht aus Isatin und Amidobenzoësäure die Isatamidobenzoësäure, $C_6H_4CO_2H \cdot N = C \cdot C_7H_5NO$, in harten, gelben, unter Zersetzung bei $251—253^{\circ}$ schmelzenden Krystallen. Die aus den Aldehyden der Fettsäuren erhaltenen Verbindungen geben mit concentrirter Salpetersäure, die durch etwas Kaliumbichromat gelb gefärbt ist, eine schnell verschwindende, intensiv rothviolette Färbung. Amidocuminsäure verhält sich wie Amidobenzoësäure; dagegen konnten aus Glycocol, Leucin, Tyrosin und Asparagin ohne wasserentziehende Mittel analoge Derivate nicht erhalten werden.

Pinner.

Ueber das Metaisocymol von Werner Kelbe (*Ann.* 210, 1—63). Wie in *diesen Berichten* (XIII, 1157) bereits mitgetheilt ist, hat Verfasser in der sogenannten Harzessenz ein neues Cymol (*m*-Isopropyltoluol) aufgefunden und beschreibt jetzt in sehr ausführlicher Weise eine Anzahl von Derivaten dieses Cymols. Zunächst wird erwähnt, dass durch die Chloraluminumsynthese aus Toluol und Isopropyljodid ein mit dem *m*-Isocymol identisches Cymol erhalten worden ist. Die α -Sulfosäure (deren Baryumsalz schwer löslich ist) bildet perlmuttglänzende, rasch zerfliessende, bei $88—90^{\circ}$ schmelzende Blättchen, das Bleisalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + H_2O$, grosse, glänzende, ziemlich schwer lösliche Blätter, das Kaliumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K + 3H_2O$, und das Natriumsalz, $C_{10}H_{13}SO_3Na + H_2O$,

leicht lösliche Tafeln, das Kupfersalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu + 2H_2O$, hellblaue Blätter. Die Brom- α -Metaisocymolsulfosäure, $C_{10}H_{12}BrSO_3H$, entsteht neben Bromcymol auf Zusatz von Brom zur Lösung der Sulfosäure. Durch Ueberführen in das in Weingeist leicht lösliche Bleisalz gereinigt kann sie nach vorsichtiger Concentration ihrer Lösung durch viel rauchende Salzsäure gefällt werden und bildet langsam zerfliessende, bei $108 - 109^\circ$ schmelzende, perlmutterglänzende Blätter. Das Bleisalz krystallisiert aus 70 procentigem Weingeist mit $3H_2O$ in farblosen Nadelbüscheln. Das *m*-Isocymophenol, $C_{10}H_{13}OH$, durch Schmelzen der Sulfosäure mit Kali hergestellt, ist eine farblose, bei 231° siedende, bei -25° nicht erstarrende, nicht unbedeutend in Wasser lösliche Flüssigkeit von thymolähnlichem Geruch, die mit Eisenchlorid schwach violette Färbung giebt, das Brechungsvermögen 1.525 besitzt und eine Benzoylverbindung, $C_{10}H_{13}O.C_7H_5O$, in glänzenden, bei 73° schmelzenden monosymmetrischen Krystallen liefert. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Cymol sind bis jetzt fassbare Produkte nicht erhalten worden. Durch Salpeterschwefelsäure wird das Cymol in eine Trinitroverbindung, $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$, welche gelbweisse, bei $72 - 73^\circ$ schmelzende Blättchen bildet, übergeführt. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Isocymol zu Metatoluylsäure oxydiert.

Pinner.

Über einige Derivate der Mono- und Bibromanissäure von P. Crespi (*Gazz. chim.* 1881, 419—430). Monobromanissaures Natrium, $C_8H_6BrO_3Na + 2H_2O$, ist leicht löslich in Wasser, das Ammoniaksalz in fester Form nicht zu erhalten. Das Silbersalz bildet in heissem Wasser lösliche Nadeln, das Baryumsalz, mit $4H_2O$ Krystallwasser, haarförmige, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln; das Calciumsalz mit $6H_2O$ Krystallwasser hat dem letzteren ähnliche Eigenschaften. Das wasserlösliche Magnesiumsalz, mit $5H_2O$ und das Zinksalz mit $3H_2O$ sind ebenfalls wasserlöslich, nicht aber das Bleisalz, $(C_8H_6O_3BrO_3)_2Pb + 3H_2O$. Der Aethyläther der Monobromanissäure bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $73.5 - 74^\circ$, ihr Amid in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 185.5° .

Bibromanissäure wurde durch Mischen der berechneten Mengen der Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgende geringe Erwärmung als Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach gehöriger Reinigung bei $213.5 - 214.5^\circ$ lag (nach Reinecke 207—208°). Ihr Natronsalz ist schwerer löslich als dasjenige der Monobromanissäure, so dass beide Säuren als Natronsalze leicht zu trennen sind. Das Silbersalz und das mit $4\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirende Baryumsalz sind in Wasser schwer lösliche Niederschläge von feinen Nadeln.

Ihr Aethyläther krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 88°.

Mylius.

Versuch der Synthese des Pyrogallols von G. Magatti (*Gazz. chim.* 1881, 353—357). Der Versuch, mit Hilfe der Diazotirung von Monoamidohydrochinon-Dimethyläther Pyrogalloldimethyläther zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Der benutzte Amidohydrochinondimethyläther war aus Nitrodimethylhydrochinon (*diese Berichte* XI, 1037) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure als farblose, bei 80° schmelzende, sich leicht röthende in Alkohol und Aether lösliche Nadeln von basischen Eigenschaften gewonnen worden. Das Hauptprodukt neben einigen Oeltropfen, welches durch die Zersetzung des Diazokörpers des Amidohydrochinondimethyläthers entstand, war ein in Säuren mit fuchsinrother Farbe lösliches Harz. (Vergl. Mühlhäuser, *diese Berichte* XIV, 1569).

Mylius.

Synthese der Naphtylacrylsäure von F. Lugli (*Gazz. chim.* 1881, 393—396). Unter Benutzung der Reaktion von Perkin (*diese Berichte* XI, 299) wurde Naphtoëaldehyd mit seinem halben Gewicht Natriumacetat und dem zehnfachen Essigsäureanhydrid 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt, die aufschwimmende Masse in Aether aufgenommen, letzterer verdampft, der Rückstand in Alkali gelöst und die durch Salzsäure entstehende Fällung aus Alkohol nach Behandlung mit Thierkohle mehrmals durch Wasser niedergeschlagen. Die so gereinigte Naphtylacrylsäure krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 205—207°, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Ihr Silbersalz, $C_{13}H_9AgO_2$, ist schwer löslich.

Mylius.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Naphtalin von G. Magatti (*Gazz. chim.* 1881, 357—359). Die den Untersuchungen von Glaser (*Ann. Chem.* 135, 40) widersprechende Behauptung von Jolin (*Soc. chim.* 28, 514), dass ein bei 76° schmelzendes Bibrom-naphtalin (dessen Existenz durch Guareschi, *diese Berichte* X, 293 und *Gazz. chim.* VII, 24, bestätigt wurde) nicht existire, wohl aber ein solches von 60.5—61° Schmelzpunkt, veranlasste die nochmalige Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Naphtalin. Unter den Produkten der Einwirkung von 750 g Brom auf 300 g Naphtalin wurde in der That, indem nach Jolin (a. a. O.) verfahren wurde, eine Kry stallmasse erhalten, welche von 67—76° schmolz und 55.94 pCt. Brom enthielt, bisher jedoch noch nicht in ihre Bestandtheile von verschiedener Schnelzbarkeit zerlegt werden konnte.

Mylius.

Derivate des δ - und ϵ -Dichlornaphthalins von J. E. Alén (*Bull. soc. chim.* 36, 433—436). Wird δ -Dichlornaphthalin vom Schmp. 114° (vgl. P. T. Cleve, *diese Berichte* X, 1724) mit Salpetersäure vom

spec. Gew. 1.21 in geschlossenen Röhren auf 140° erhitzt, so bildet sich Monochlorphthalsäure, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, welche den Analysen zufolge zum Theil nitrit worden ist. Im δ -Dichlornaphthalin ist demnach in jedem Benzolrest ein Chloratom enthalten. Wenn man dasselbe Dichlornaphthalin eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salpetersäure stehen lässt, so erhält man neben unveränderter Substanz zwei Mononitrodichlornaphthaline, von denen das eine durch wiederholte Krystallisation gereinigt bei 141.5—142°, das andere, nicht ganz rein, bei ungefähr 95° schmilzt. In Eisessig gelöst und mit rauchender Salpetersäure einige Minuten erhitzt, liefert das δ -Dichlornaphthalin ein Dinitroprodukt, $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$, in Form blassgelber Prismen, welche an der Luft grün werden und bei 245—246° schmelzen, während durch Kochen der δ -Verbindung mit rauchender Salpetersäure ein Trinitroprodukt, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$, in sehr blassgelben, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 200—201° auftritt, welches ebenfalls an der Luft grün wird.

ϵ -Dichlornaphthalin vom Schmelzpunkt 135° (vgl. P. T. Cleve, diese Berichte X, 1724) giebt mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.20 bei 150° Monochlorphthalsäure gemischt mit ihrem Nitroprodukt; durch Sublimation liess sich daran Monochlorphthalsäure anhydrid, $C_6H_3Cl(CO)_2O$, vom Schmelzpunkt 95° in farblosen Nadeln erhalten; das Ausgangsmaterial enthielt also je ein Chloratom in jedem Benzolring [überdies nimmt eines derselben die β -Stellung ein, weil aus Phosphorpentachlorid und β -Napholsulfosäure ϵ -Dichlornaphthalin erhalten werden konnte; Rödén]. Es wurden außerdem aus der ϵ -Verbindung erhalten: 1) bei schwacher Hitze und durch mässig concentrirte Salpetersäure: zwei Mononitrodichlornaphthaline, in bräunlichen Nadeln, welche sich an der Luft braunviolett färben und bei 113.5—114° resp. bei 139—139.5° schmelzen; 2) durch rauchende Salpetersäure auf eine Lösung in Eisessig: ein Dinitroprodukt, $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$, in Form von sehr hellbraunen, am Licht sich röhrenden, kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 252—253°; 3) durch kochende, rauchende Salpetersäure: ein Trinitroprodukt, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$, hellbraune, bei 198—200° schmelzende, flache Nadeln; 4) durch Phosphorpentachlorid: ein Tetrachlornaphthalin in verfilzten, bei 159.5—160.5° schmelzenden Nadeln. Das Dinitroprodukt, $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$, (Schmp. 252—253°) wird durch Zinn, Essig- und Salzsäure zu einem Diamidokörper, $C_{10}H_4Cl_2(NH_2)_2$, bei 204—205° schmelzende Nadeln, reducirt, während es bei Einwirkung von alkoholischem Kali in die anisolartige Verbindung $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$ übergeht, welche kleine, braune, bei 228—229° schmelzende Nadeln darstellt.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Codeins von E. v. Gerichten (Ann. 210, 105—114). Um einen neuen Beweis dafür zu erbringen, dass im Codein ein Hydroxyl noch vorhanden ist, hat Verfasser die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Alkaloid studirt. Wird unter guter Kühlung trockenes Codein zu überschüssigem, mit der fünffachen Menge Phosphoroxychlorid vermischt, gesetzt und die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser eingetragen, so scheidet sich ein harziger Niederschlag aus, der allmählich sich wieder löst. In dieser Lösung entsteht durch Ammoniak eine flockige Fällung, die erst harzig zusammenballt, in der Kälte aber krystallinische Struktur annimmt und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol, schliesslich aus Ligroin, umkrystallisiert in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern anschiesst. Diese Verbindung, $C_{18}H_{20}ClNO_3$, (Codeylchlorid), in welcher ein Hydroxyl des Codeins gegen Chlor ausgetauscht ist, ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, ziemlich leicht in Ligroin löslich, schmilzt bei $147-148^{\circ}$ und liefert ein Chlorhydrat als farblosen, zähen Syrup und ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz. — Wird dagegen eine Mischung von Codein und Phosphorpentachlorid rasch in Phosphoroxychlorid eingetragen, so findet unter Salzsäureentwickelung heftige Reaktion statt. Wird hierbei zu starke Erwärmung ($\text{über } 80^{\circ}$) vermieden und durch schliessliches Erwärmen auf $60-70^{\circ}$ die Reaktion zu Ende geführt (bei höherer Temperatur entweicht Chlormethyl), die Masse in Wasser gegossen und mit Ammoniak gefällt, so erhält man die Verbindung $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$, welche nach der Reinigung in diamantglänzenden, bei $196-197^{\circ}$ schmelzenden Prismen krystallisiert und leicht in Alkohol u. s. w. sich löst. Das Chlorhydrat krystallisiert in wasserhaltigen, schwer löslichen Nadelgruppen, das Platindoppelsalz ist ein lichtgelber, krystallinischer Niederschlag. — Bromcodein, $C_{18}H_{20}BrNO_3$, welches am besten durch Zusatz von Bromwasserstoff zu Codein dargestellt wird und bei $161-162^{\circ}$ schmilzt, giebt mit Phosphorpentachlorid in der Kälte die Verbindung $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$, welche in bei 131° schmelzenden Prismen krystallisiert, ein syrpartiges Chlorhydrat und ein flockiges Platindoppelsalz liefert. In analoger Weise geben Chlorcodein und Nitrocodein mit Phosphorpentachlorid Basen, deren Hydroxyl durch Chlor vertreten ist.

Pinner.

Zur Kenntniss des Cotarnins von E. von Gerichten (Ann. 210, 79 — 105). In Fortsetzung seiner in den *Berichten XIV*, 310 veröffentlichten Untersuchungen über das Cotarnin kommt Hr. Gerichten zu dem Schluss, dass die bei der Oxydation des Cotarnins entstehende Apophyllensäure nicht, wie er früher angenommen hat, der saure Methyläther einer Pyridindicarbonsäure, sondern eine lactid-

oder betaïnartige Verbindung $C_5H_3N \cdot CO_2H \cdot CH_3$  sei.

Folgende neue Beobachtungen werden mitgetheilt. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure liefert das (*diese Berichte* XIV, 310) erwähnte Bromtarconin, $C_{11}H_8BrNO_3$, unter Brom- und Bromoformentwicklung Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$. Mit 2 Theilen Brom und 8 Theilen Wasser in geschlossener Röhre auf 120° erhitzt, geht das Bromtarconin in Bromapophyllensäure, $C_8H_6BrNO_4$, über. Dagegen liefert die Base auf Zusatz von Bromwasser eine gelbe Fällung, die rasch verschwindet, bis etwa $\frac{1}{2}$ Theil Brom hinzugesetzt ist. Wird nun die Flüssigkeit rasch zum Kochen erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Ameisensäure eine durch Soda zu fällende, kupferglänzende, in durchfallendem Licht grüne Base, Cuprin (bei Zusatz von mehr Bromwasser bildet sich Bromapophyllensäure, schliesslich Dibromapophyllin). Das Cuprin, $C_{11}H_7NO_3$, ist mit grüner Farbe löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether, löst sich in verdünnten Säuren mit tiefblauer, in concentrirten Säuren mit braunrother Farbe und zersetzt sich oberhalb 280° unter Verbreitung von Pyridingeruch. Durch warme, concentrirte Schwefelsäure wird es nicht verändert. Aus seinen Salzen wird es schon durch die Bicarbonate der Alkalien gefällt. Das Chlorhydrat krystallisiert in wasserhaltigen, über Schwefelsäure verwitternden Nadeln mit braungelbem Metallglanz, das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag. Die Bromapophyllensäure, $C_8H_6BrNO_4 + 2H_2O$, bildet farblose Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei $204-205^\circ$ und ist löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Weingeist. Das Baryumsalz, $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + 3H_2O$, bildet kleine, verfilzte Nadeln, das Platindoppelsalz, $(C_8H_6BrNO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$, orangerothe, hexagonale Tafeln. Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, spaltet die Bromapophyllensäure Kohlensäure und Chlormethyl ab und geht in eine bei 199° schmelzende Säure über. — Das oben erwähnte Dibromapophyllin, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4$, wird zunächst als basisches Bromhydrat erhalten, aus welchem es durch Kochen mit Baryumcarbonat in Freiheit gesetzt wird. Es krystallisiert in grossen, sechsseitigen, farblosen Tafeln, ist ziemlich leicht in kaltem, noch leichter in warmen Wasser, nur spurenweise in Aether löslich, färbt sich bei ca. 215° braun, schmilzt unter Gasentwicklung bei 229° , färbt alkalische Lösungen beim Kochen tief braunrot und bildet zwei Reihen von Salzen. Das neutrale Bromhydrat scheidet sich in tetraederartigen Krystallen aus und geht beim Kochen mit Wasser in das in Nadeln krystallisirende, leicht in Wasser, schwer in Weingeist

lösliche, bei 170° sich zersetzende, aber erst bei $204 - 205^{\circ}$ unter Aufschäumen schmelzende, basische Salz, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HBr$, über. Das aus concentrirter Salzsäure in rhombischen Tafeln kry-stallisirende, neutrale Chlorhydrat giebt schon an feuchter Luft Salzsäure ab. Das basische Salz, $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HCl$, kry-stallisiert in Nadeln. Das Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$, bildet orangerothe, monosymmetrische Prismen. Das Nitrat bildet wasserhelle Prismen, das Sulfat farblose Nadeln. Erhitzt man Dibromapophyllin mit Salzsäure auf 180° , so wird es in Chlormethyl, Koblenzäure, Dibrompyridin und das Chlorid einer Ammoniumbase, des Methylidibrompyridylammoniumhydrats, $C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl$, gespalten. Dasselbe kry-stallisiert in farblosen Blättern, ist sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich und giebt mit feuchtem Silberoxyd (ebenso mit Natron-lauge) eine stark alkalisch reagirende, sehr leicht zersetzbare Base. Das Platindoppelsalz, $(C_5H_3Br_2N \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$, bildet orangerothe, glänzende Blättchen, die sehr leicht in heissem Wasser, sehr schwer in heissem Alkohol sich lösen. Dieselbe Ammoniumbase erhält man aus Dibrompyridin mit Jodmethyl und Ueberführen des Jodids in die freie Base. Das Dibrompyridin ist identisch mit dem von Hofmann (*diese Berichte XII*, 788) beschriebenen. Pinner.

Ueber die Einwirkung von Benzylchlorid und Zink auf natürliches Thymol von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1881, 346—352). Die in offenem Kolben durch Erwärmen ausführbare Umsetzung zwischen Benzylchlorid und Thymol bei Gegenwart von Zink liefert Benzylthymol, ein unter 8 mm Druck bei 255° siedendes Phenol, aus dem ein Acetyläther von 245° Siedepunkt bei 8 mm Druck dargestellt werden kann, und Dibenzylthymol, Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 76° , dessen Acetyläther ebenfalls, als nadelförmige, bei $82 - 85^{\circ}$ schmelzende Krystalle erhalten worden ist. Beide Benzylthymole sind in Wasser unlöslich, färben sich mit Eisenchlorid in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gelb, beim Kochen roth und lösen sich nicht in kaustischen Alkalien. Mylius.

Ueber die Hydrocellulose und ihre Derivate von Aimé Girard (*Ann. chim. phys.* (5) 24, 337—384). Die früher bereits erwähnte Hydrocellulose (*diese Berichte XII*, 2085 und 2158), $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist das feine Pulver, welches aus Cellulose unter dem Einfluss starker Säuren entsteht. Um sie darzustellen wird Baumwolle bei 15° 12 Stunden lang in Schwefelsäure von 1.453 specifischem Gewicht getaucht, vorsichtig mit Wasser alle Säure ausgewaschen und der Rückstand bei niedriger Temperatur getrocknet. Auch durch einen Strom von feuchtem Salzsäuregas wird Baumwolle in kurzer Zeit in den

zerreiblichen, die Hydrocellulose charakterisirenden Zustand übergeführt. Andere Säuren eignen sich weniger für diesen Zweck, wenn auch viele organische Säuren — Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, selbst Essigsäure — bei höherer Temperatur eine Wirkung in der ange-deuteten Richtung auszuüben vermögen. Trockne gasförmige Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, greifen die Cellulose nicht an, auch bei mehr-tägiger Berührung nicht. Ganz geringe Mengen Feuchtigkeit aber genügen um die mit Salzsäuregas behandelte Baumwolle in das zer-reibliche Produkt zu verwandeln. (*Diese Berichte XII, 2086, Zeile 2* von oben steht irrtümlich „Licht“ statt „feuchte Luft“.) Uebrigens ist bemerkenswerth, dass die Baumwolle durch ihren Uebergang in Hydrocellulose nicht an Gewicht gewinnt, sondern um 10 pCt. abnimmt, wahrscheinlich durch Bildung von Glycose. — Die chemischen Eigen-schaften der Hydrocellulose sind im allgemeinen die der Cellulose, nur oxydirt sich erstere leicht bei Temperaturen über 40° unter Gelb-färbung und löst sich in kochendem Essigsäureanhydrid zu einem Syrup, unter Umständen, unter denen Cellulose unangegriffen bleibt.

Durch Nitrirung erhält man aus der Hydrocellulose zerreibliches Pyroxylin von der Zusammensetzung der Schiessbaumwolle und deren Eigenschaften. Als Pulver schmilzt dasselbe wenn es mit einer Flamme in Berührung kommt und brennt langsam ab, während es durch Stoss heftig explodirt.

Mylius.

Physiologische Chemie.

Das Verhalten der Bacterien des Fleischwassers gegen einige Antiseptica von Nicolai Jalan de la Croix (*Arch. exp. Pathol.* 18, 175—255). Bucholtz (l. c. 4) untersuchte die Wirkung antiseptischer Mittel auf Bacterien, welche aus Tabakinfusen stammten und in künstlicher Nährflüssigkeit (Zucker 10 g, Ammoniumtartrat 1 g, Kaliumphosphat 0.5 g aq. dest. 100 ccm) gezüchtet wurden. Haberkorn (*Das Verhalten der Harnbacterien* etc. J. D. Dorpat 1879) fand bei den aus alkalischem Harn stammenden und darin weiter gezüchteten Bacterien grössere Resistenz gegen Antiseptica als bei Bucholtz's Bacterien und erklärte dieselbe durch die verschiedene Abstammung, während Kühn (*Ein Beitrag zur Biologie der Bacterien* J. D. Dorpat 1879) den Einfluss der verschiedenen Nährflüssigkeiten betonte. Die vom Verfasser zusammengestellten corrigirten Tabellen über die Re-sultate genannter Autoren zeigen, dass Bacterien verschiedener Ab-stammung in der gleichen Bucholtz'schen Nährflüssigkeit im allge-