

Mit Essigsäureanhydrid auf 140 — 150° erhitzt, findet Bildung von harzigen Produkten statt.

Eine merkwürdige Umsetzung erleidet die Verbindung durch PCl_5 , neben einem harzigen Körper tritt Bildung von Bittermandelöl ein, welches durch Geruch und Ueberführung in Benzoësäure erkannt wurde. Leidlich glatt wirkt salpetrige Säure auf die in Wasser vertheilte Säure ein, neben etwas Benzoësäure entsteht eine reichliche Menge Mandelsäure.

523. C. Böttinger: Dissociation des Salmiaks; ein Vorlesungsversuch.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in höherer Temperatur erfolgende Dissociation des Salmiak in Ammoniak und Salzsäure veranschauliche ich in der folgenden, einfachsten Weise.¹⁾

Der Apparat besteht aus einer gewöhnlichen Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase. Die Kugel wird mit etwas Salmiak beschickt, alsdann die Röhre gegen die Horizontale geneigt, und in das nach oben gerichtete Ende der Röhre ein Streifchen rothes, in das nach unten gerichtete Ende der Röhre ein Streifchen blaues Lackmuspapier eingeführt. Wird der Salmiak erhitzt, so entweicht das durch die Zersetzung entstandene spec. leichte Ammoniak aus der obern Oeffnung der Röhre und bläut den dort befindlichen Streifen Lackmuspapier, während die spec. schwere Salzsäure nach unten sinkt und den blauen Streifen Papier röthet.

Der Versuch gelingt jedesmal, wenn die Röhre eine bestimmte Neigung gegen die Horizontale erlangt hat, im andern Fall entweichen Ammoniak und Salzsäure nacheinander aus einer Oeffnung der Röhre und geben sich durch die resp. Färbungen des Lackmuspapiers zu erkennen.

Braunschweig, 6. November 1878.

524. Erich Harnack: Ueber den pharmakologisch wirksamen, basischen Bestandtheil der Ditarinde (*Alstonia s. Echites scholaris*).

(Eingegangen am 13. November.)

Die von O. Hesse²⁾ kürzlich publicirten „Notizen über einige Chininsurrogate“ geben mir Veranlassung, über die chemischen Eigenschaften des wirksamen Bestandtheils der Ditarinde, soweit ich die-

¹⁾ Ob dieser Versuch, den ich vor drei Jahren ausgeführt und meinen Freunden mitgetheilt habe, auch anderwärts gezeigt wird, ist mir nicht bekannt.

²⁾ Hesse, diese Berichte XI., 1546.

selben habe feststellen können, kurz zu berichten. Der Name „Ditaïn“, welchen ich für die Substanz gewählt, ist zur Bezeichnung eines aus der Rinde gewonnenen, chemischreinen Körpers noch nicht verwendet worden.

Das von Grupe¹⁾ hergestellte, als Ditaïn bezeichnete Präparat war kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge, wie es denn auch Hildwein²⁾ und Gorup-Besanez³⁾ gelungen ist, verschiedenartige Substanzen aus demselben zu isoliren. Der Umstand, dass für das Grupe'sche Extract die Bezeichnung „Ditaïn“ früher die geläufige war, hat Hesse, dem das Original meiner Abhandlung über den wirksamen Bestandtheil der Ditarinde⁴⁾ nicht zugänglich gewesen zu sein scheint, offenbar zu der Annahme geführt, ich hätte meine Untersuchungen mit dem Grupe'schen Extracte angestellt, während ich nur mit einem schön krystallisirenden, durchaus einheitlichen Körper gearbeitet habe. Die Bemerkung von Hesse⁵⁾: „Dieses Extract wirkt nun nach den Versuchen von Harnack wie Curare; u. s. w.“ ist irrhümlich und in dem angegebenen Sinne zu modificiren.

Das Material, welches mir zu Gebote stand, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn E. Merck in Darmstadt. Das von ihm dargestellte Präparat⁶⁾ war eine weisse, lockere Substanz, welche aus feinen, nadelförmigen Krystallen bestand und die salzsaure Verbindung einer Base war. Die letztere, welche sich durch Behandeln des Salzes mit Silberoxyd oder mit concentrirter Natronlauge abscheiden lässt, bezeichne ich als krystallisirtes Ditaïn; in Aether löst sich dasselbe nur schwierig auf, während seine Salze darin unlöslich sind.

Dieses Verhalten des Ditaïns ist, glaube ich, der Grund, weshalb Jobst und Hesse⁷⁾ zu der Annahme gelangten, die Ditarinde enthalte zwei Alkaloide, von welchen sie das eine, in Aether lösliche, „Ditamin“ nannten, das andere, in Aether unlösliche, als „Echitamin“ bezeichneten. Die Eigenschaften, welche Jobst und Hesse vom „Ditamin“ angeben, beweisen, dass es mit dem Ditaïn identisch ist.

Ueberhaupt fand ich in der Ditarinde nur eine Base, das krystallisirte Ditaïn. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Aether gelingt es nicht, die Base aus dem alkalisch gemachten Rindenextracte vollständig in Aether überzuführen. Ich habe stets einen Theil in

1) Grupe, Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1873, p. 249.

2) Hildwein, Hager's pharm. Centralhalle 1873, No. 26. — N. Repertor. d. Pharm. 22 (1873) p. 561.

3) Gorup-Besanez, Liebig's Anal. 176 (1875), p. 88.

4) „Ueber die pharmakologischen und chemischen Eigenschaften des Ditaïns.“ Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmacol. VII. (1877), p. 126 ff.

5) Hesse, l. c. p. 1548.

6) Das Präparat war von Hrn. Merck i. J. 1876 in London ausgestellt worden.

7) Jobst und Hesse, Liebig's Anal. 176, p. 326, u. 178, p. 49.

der ätherischen Lösung, den anderen und zwar grösseren Theil im Rückstande gefunden, das Ausschütteln des Extracts mit Aether in alkalischer Lösung verringert daher nur die Ausbeute. Aus dem sorgfältig gereinigten alkoholischen Auszuge der Rinde habe ich das Ditaïn, abweichend von dem von Merck eingeschlagenen Wege, am zweckmässigsten durch Fällen mittels Phosphowolframsäure isoliren und rein darstellen können.

Das freie Ditaïn löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin, Aether und Petroleumäther auf, die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base hat, namentlich im amorphen, nicht völlig reinen Zustande, Neigung sich zu zersetzen, was sich durch auftretende Färbungen kundgibt. Die salzsaure Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Chloroform und Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und schäumt leicht. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren kann das Salz in langen, glänzenden Nadeln oder Säulen gewonnen werden. Die Krystalle schmelzen nicht ohne gleichzeitige Zersetzung und Abscheiden von Kohle; beim Erhitzen mit Alkali entsteht ein starker, aromatischer Geruch, welcher auffallend an den des Dimethylanilins erinnert.

In Berührung mit conc. H_2SO_4 färbt sich das Salz tiefroth, mit conc. HNO_3 zuerst grün, dann ebenfalls roth. Die Lösung des Ditaïnsalzes wird durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammoniak gefällt, ausserdem bringen alle sogen. Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen hervor.

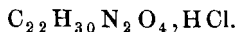
Das Salz hält Kupferoxyd bei Alkaliüberschuss in Lösung, reducirt jedoch auch beim Erwärmen nicht; dagegen wird durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure ein Körper abgespalten, der Kupferoxyd beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali reducirt.

Das Ditaïn ist demnach den basischen Glycosiden zuzurechnen.

Die Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten, salzsauren Verbindung ergab:

	C	H	N	Cl
	62.60	7.42		8.42
	62.42	7.40	6.29	8.43
Mittel:	62.51	7.41	6.29	8.43

Hieraus ergibt sich die Formel:



		Berechnet	Gefunden
C_{22}	264	62.48	62.51
H_{31}	31	7.34	7.41
N_2	28	6.62	6.29
O_4	64	15.15	(15.36)
Cl	35.5	8.41	8.43
	422.5	100.00	100.00

Die Verbindung ist, der Formel und den Eigenschaften entsprechend, ein neutrales Salz; wahrscheinlich ist das Ditaïn, wie die Diamine überhaupt, auch saure Salze zu bilden im Stande.

Für den Fall, dass die Formel $C_{22}H_{30}N_2O_4$ der Zusammensetzung des freien Ditaïns entspricht, ist eine Abspaltung von Zucker aus dem Molekül nur unter Aufnahme von wenigstens zwei Atomen O, demnach von zwei Molekülen H_2O möglich; der sich abspaltende, stickstoffhaltige Körper wäre dann sauerstofffrei. Der Vorgang könnte z. B. in folgender Weise gedacht werden:



Es gelang jedoch nicht, die Natur des stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes, dessen Auftreten wahrscheinlich den erwähnten, charakteristischen Geruch nach Dimethylanilin ($C_8H_{11}N$) bedingt, mit Sicherheit festzustellen; ich erhielt nur eine geringe Menge eines flüssigen, gelb gefärbten, in Wasser schwer, in Salzsäure leicht löslichen Körpers, der mit Platinchlorid ein sehr leicht zersetzliches Doppelsalz bildete. Eine genauere Untersuchung war, da mein Material für diesen Zweck nicht hinreichte, unmöglich.

Auch durch die Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Ditaïn wurde ein eigenthümliches Zersetzungsprodukt, eine prächtig carminroth gefärbte, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Base gewonnen, deren leicht lösliche, schön roth gefärbte, salzsaure Verbindung ungemein zersetzlich war; auch das mit Goldchlorid gebildete Doppelsalz zersetzte sich sehr schnell.

Die Wirkungen, welche das krystallisirte Ditaïn im Organismus gewisser Wirbelthiere hervorruft, stimmen, wie von mir bewiesen worden ist, vollkommen mit denen des Curares überein.

525. Friedr. Clausnizer: Ueber Schwefelselenoxytetrachlorid.¹⁾

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von H. Rose existiren mehrere Angaben über Doppelverbindungen, welche derselbe erhalten hat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Chloride, unter anderen auf die des Schwefels²⁾ und des Selens.³⁾ Er erhielt so meist Verbindungen von sehr complicirter Zusammensetzung. Millon, Carius und zuletzt Michaelis⁴⁾ sind nun auf ganz verschiedenen Wegen bei ihren Untersuchungen

1) Auszug aus der Inauguraldissertation. Tübingen 1878.

2) Berz. J. B. 19, 20; Pogg. Ann. 44, 291 und ferner: J. B. 1852, 350; Pogg. Ann. 85, 510.

3) Pogg. Ann. 44, 315; Berz. J. B. 19, 204.

4) Carlsruher Habilitationsschrift. Giessen 1873.