

stand, nicht gelang, den Körper in genügender Weise zu isoliren. Ich habe daher auch nur auf eine Möglichkeit hingewiesen, nach welcher die Spaltung vor sich gehen kann. Dass der stickstoffhaltige Körper ein basischer ist, ist sicher, dass er sauerstofffrei ist und den Benzolkern enthält, äusserst wahrscheinlich.

Die für das Ditaïn von mir ermittelte Formel:  $C_{22}H_{30}N_2O_4$  halte ich für richtig, weil meine analytischen Zahlen unter sich und mit den berechneten in genügender Weise übereinstimmen.

Dass bei der analytischen Untersuchung neu entdeckter Alkaloïde die Zahl der Wasserstoffatome im Molekül durch die Analyse allein nicht immer mit voller Sicherheit festgestellt werden kann, so lange die chemische Constitution der Substanz noch unbekannt ist, habe ich bereits wiederholt bei anderen Gelegenheiten betont.

Wenn Hesse auf Grund seiner analytischen Resultate glaubt für das Echitamin die Formel:  $C_{22}H_{28}N_2O_4$  aufstellen zu müssen, so ist er deshalb wohl nicht berechtigt zu behaupten, dass die obige Formel für das Ditaïn unrichtig sei. Da das sogenannte Echitammin kein Glycosid ist, so kann es auch mit dem Ditaïn nicht identisch sein.

In Betreff der Reaktion mit Bleiessig und Ammoniak gebe ich gern zu, dass ein Irrthum von meiner Seite vorliegt, indem ich glaubte, dass sich dabei eine unlösliche Verbindung des Glycosids mit Blei bilde: eine solche scheint in der That nicht möglich zu sein. Dass sämtliche Reaktionen nur mit der Lösung des salzsauren Ditaïns von mir angestellt wurden, habe ich in meiner ausführlichen Mittheilung<sup>1)</sup> ausdrücklich hervorgehoben.

Was es für ein Körper ist, den Hesse unter dem Namen „Echitamin“ beschreibt, darüber enthalte ich mich jeder Vermuthung.

#### 403. F. P. Venable: Ueber einige Derivate des Heptans von Pinus Sabiniana.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. August.)

Vor einiger Zeit zeigte Thorpe<sup>2)</sup> dass das zuerst von Wenzell aus dem Saft von Pinus Sabiniana abgeschiedene Abieten ein Heptan ist, das in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich genau mit dem normalen Heptan aus Petroleum und aus Azelainsäure übereinstimmt. Wengleich Thorpe und Schorlemmer noch mit der näheren Charakterisirung dieses Heptans beschäftigt sind, war letzterer so

<sup>1)</sup> Archiv f. exper. Pathol. u. Pharmakol. VII, 132.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 364.

freundlich, mir auf vorherige Anfrage die Untersuchung dieses Heptans nach verschiedenen Richtungen zu überlassen. Zunächst beschäftigte ich mich mit der Einwirkung von Brom auf das Heptan, wobei ein Bromid resultirte, welches in seinem Siedepunkte mit dem von Schorlemer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Petroleumheptan erhaltenen normalen Secundärheptylbromid,  $C_7H_{14}CHBrCH_3$ , übereinstimmte. Alsdann versuchte ich die Einführung des Secundärheptylradicals in Acetessigäther und in Malonsäureäther nach den von Wislicenus und Conrad angegebenen Methoden. Es gelingt leicht, auf diesem Wege das Heptylradical einmal in beide Verbindungen einzuführen und so Monoheptylacetessigäther und Monoheptylmalonsäureäther darzustellen. Aus letzterer Verbindung konnte dann mit Leichtigkeit Heptylessigsäure erhalten werden. Beim Versuche, die Heptylgruppe nochmals in die einfach heptylisirten Aether einzuführen, begegnete ich ähnlichen Schwierigkeiten, wie sie Jourdan<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Diheptylacetessigäthers aus primärem Heptylbromid beobachtete.

#### Heptylbromid.

Brom wirkte in der Kälte, selbst bei Gegenwart von Jod, nicht merklich auf das Heptan ein. Lässt man dagegen Brom in gelinde siedendes Heptan eintropfen, so entweicht Bromwasserstoff in reichlicher Menge. Nach allmählichem Eintragen der theoretischen Menge wurde das Produkt erst mit Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fraktionirt. So erhielt ich das Bromid als eine farblose Flüssigkeit von annähernd 1.422 specifischem Gewicht (bei 17.5°); bei gewöhnlichem Druck siedet es unter geringer Zersetzung und Abgabe von Bromwasserstoff bei 165—167°. Die Analysen dieses Produkts ergaben an Brom 44.50 und 44.72 pCt.; an Kohlenstoff 46.74 und 46.59 pCt.; an Wasserstoff 8.41 und 8.44 pCt., während die Theorie 44.69 pCt. Brom, 46.93 pCt. Kohlenstoff und 8.38 pCt. Wasserstoff verlangt.

#### Heptyljodid.

Das Jodid lässt sich leicht durch längeres Kochen einer Mischung von Heptylbromid und alkoholischem Jodkalium bereiten. Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 50 mm bei 98° siedet. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, erleidet es eine weitgehende Spaltung in Heptylen und Jodwasserstoff. Die Jodbestimmung des Produktes ergab 55.89 und 55.61 pCt.; berechnet 56.19 pCt.

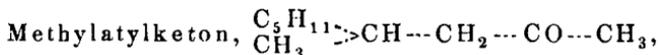
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 253.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 200, 101.

Ein Heptyläthyläther konnte durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Heptylbromid nicht erhalten werden. Es bildet sich bei dieser Reaktion ausschliesslich Heptylen, welches in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schorlemmer bei 97—100° siedet.

#### Heptylacetessigäther.

Bei der Darstellung dieser Verbindung befolgte ich die von Conrad und Limpach angegebene Methode, indem ich die entsprechende Menge Natrium in absolutem Alkohol löste, zu dieser Lösung den Acetessigäther, darauf das Heptylhaloid hinzufügte und nun bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion kochte. Es zeigte sich, dass das Bromid nur äusserst langsam auf den Natriumacetessigäther reagirt; weit rascher wirkt Jodheptyl ein. Der Heptylacetessigäther wurde in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und durch fraktionirte Destillation gereinigt, er bildet eine farblose, bei 250—260° siedende Flüssigkeit.



bildet sich leicht durch Verseifung des vorher beschriebenen Aethers mittelst Barytwassers. Es ist eine farblose, angenehm ketonartig riechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser und bei 196—198° siedend.

#### Heptylmalonsäureäther.

Durch Kochen einer Mischung von Malonsäureäther,<sup>1)</sup> Alkohol, Heptylbromid und Natrium entsteht Heptylmalonsäureäther, eine fast farblose, bei 263—265° siedende Flüssigkeit.

#### Heptylmalonsäure.

Wurde jetzt der so erhaltene Aether mit alkoholischem Kali verseift, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so resultirte nach dem Verdunsten des Aethers ein dickes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator zu einer festen, gelblichen Substanz erstarrte. Um das feste Produkt von der letzten Spur des Oels zu befreien, wurde es mit Petroleumäther geschüttelt; die in letzterem

<sup>1)</sup> Zur Darstellung des Malonsäureäthers habe ich folgendes Verfahren bequem gefunden. Man neutralisirt Monochloressigsäure mit kohlensaurem Kali, fügt darauf Cyankalium (auf je 100 g Säure etwa 70 g Cyankalium) hinzu und verdampft das Ganze auf einem Sandbade bis zur breiartigen Consistenz. Die so erhaltene Salzmasse bringt man noch warm in einen Kolben, übergiesst sie mit absolutem Alkohol und leitet durch ein weites Rohr Salzsäuregas in die auf dem Wasserbade erwärmte Masse. Nach vollendeter Sättigung giesst man in Wasser, hebt den abgeschiedenen Aether ab, trocknet über Chlorcalcium und rektificirt. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute und man erhält leicht auf je 100 g Monochloressigsäure etwa 80 g reinen, constant siedenden Malonsäureäthers.

fast unlösliche Säure blieb dann als eine weisse, bei 97—98° schmelzende, krystallinische Masse zurück. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Das Silber- und Baryumsalz sind weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge; das trockene Silbersalz zersetzt sich bei noch nicht 100°.

#### Heptylessigsäure.

Erhitzt man die freie Heptylmalonsäure im Oelbade auf 160°, so verwandelt sie sich unter Kohlensäureabspaltung in Heptylessigsäure. Diese Heptylessigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 232° siedet und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das Silbersalz dieser Säure ist krystallinisch und etwas löslich in Alkohol und Wasser. Das Baryumsalz konnte durch Verdunsten seiner Lösung nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden.

#### 404. Gustav Link: Ueber Phloroglucin- und Diresorcinphtalëin und deren Phtaline.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich hat A. Baeyer im Jahre 1871 neben ausführlicher Beschreibung der Gallëins, Fluorescëins u. s. w. erwähnt, dass man bei Behandlung von Phloroglucin mit Phtalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen gelben Körper erhält. Da nun die Anzahl der Phtalëine sich seitdem um ein Erkleckliches vermehrte, so habe ich es unternommen, das Phtalëin des Phloroglucins in Untersuchung zu ziehen und gebe in Folgendem die gewonnenen Resultate:

#### Phloroglucinphtalëin.

Man erhitzt gleiche Theile von Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 165 bis 170° während 6 bis 8 Stunden, bis die Masse hart und trocken ist, löst dieselbe dann in wenig Natronlauge, säuert mit Schwefelsäure an, worauf dunkelbraunrothe Flocken in sehr feiner Vertheilung ausfallen. Dieselben werden abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gelb abläuft. Dabei bleibt als grösster Theil der Reaktionsmasse eine ziegelrothe, etwas harzige Substanz, welche sich in Alkalien mit bordeauxweinstrother Farbe löst und welche, da alle Versuche sie zum Krystallisiren zu bringen scheiterten, nicht weiter untersucht wurde.

Die Waschwässer wurden auf dem Wasserbade eingengt und längere Zeit stehen gelassen, worauf sich die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit rothbraun gefärbten, bei näherer Betrachtung fein ver-