

451. O. Hesse: Ueber die Beziehungen des Echitamins zu dem Ditaïn.

(Eingegangen am 5. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Alkaloïde der Ditarinde¹⁾ habe ich angeführt, dass das sogenannte krystallisirbare Ditaïn von Harnack nichts weiter als unreines Echitamin sei, dessen Verunreinigung, durch mangelhafte Darstellung bedingt, nach meiner bezüglichlichen Auffassung in Kohlensäure, möglicherweise auch in Salzsäure bestehe. Dagegen konnte das betreffende Chlorid als in allen Punkten mit dem Echitammoniumchlorid, oder salzsauren Echitamin übereinstimmend erkannt werden.

Da ich nun für das Echitaminsalz fand, dass dasselbe bei der Einwirkung von Salzsäure, nach der früheren Vorschrift von Harnack sowohl, wie in anderer Weise behandelt, keine Glycose bildete, so wurde auf Grund dieser Beobachtung die gegentheilige Angabe Harnack's als irrtümlich bezeichnet. Die Richtigkeit dieser Behauptung gesteht auch Harnack zum Theil ein.

Gleichwohl tritt Harnack²⁾ nochmals für die Glycosidnatur seines Ditaïns ein, welche sich mit voller Sicherheit erweisen lassen soll, wenn die Reaktion nur richtig angestellt werde. Wir erfahren nun, dass dieser Fall (richtig angestellte Reaktion) eintritt, wenn die Substanz so lange mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, bis die Lösung eine deutlich violetrothe Färbung anzunehmen beginnt.

War mir früher schon bekannt, dass sich aus dem Echitamin unter den verschiedensten Verhältnissen stickstoffhaltige Substanzen bilden, welche, wie z. B. das Oxyechitamin, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reduciren und in dieser Beziehung dem Aspidospermin, Geissospermin und anderen Alkaloïden an die Seite gestellt werden müssen, so war ich auch jetzt nicht im Zweifel darüber, dass das von Harnack in Aussicht gestellte Resultat (Kupferoxydreduktion) wirklich eintrete, jedoch irrtümlich gedeutet worden sei.

Der Versuch musste darüber Aufklärung geben.

Ich habe daher genau nach der neuen Vorschrift Harnack's, welche ja mit voller Sicherheit zum Ziele führen soll, Echitammoniumchlorid mit Salzsäure behandelt, das sich beim Erkalten der Lösung abscheidende, unveränderte Chlorid beseitigt und das Filtrat in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung geprüft, wobei, wie zu erwarten war, Abscheidung von Kupferoxydul stattfand.

Dass aber die reducirende Substanz, welche sich in solcher Weise aus dem Echitamin bildet, keine Glycose ist, geht unzweifelhaft

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 203, 144,

²⁾ Diese Berichte XIII, 1648.

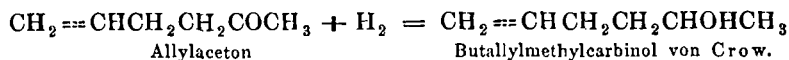
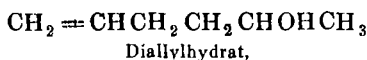
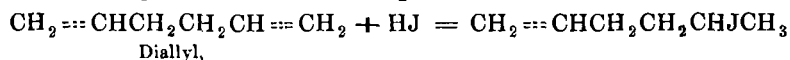
daraus hervor, dass sie durch Phosphorwolframsäure aus salzsaurer Lösung vollständig gefällt wird. Offenbar ist diese Substanz stickstoffhaltig und wohl nichts anderes als eine Base.

Somit ist kein Grund vorhanden, das Ditaïnosalz weder als verschieden vom Echitammoniumchlorid zu erklären, noch es als das Salz eines basischen Glycosids anzusprechen.

452. W. Markownikoff: Ueber ein Glycerin der sechsten Kohlenstoffreihe.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Bis zur Zeit sind alle zu den homologen Glycerinen führenden Versuche resultatlos geblieben und ist bis jetzt das Glycerin der dritten Kohlenstoffreihe der einzige Repräsentant der dreiatomigen Alkohole. Unter den Verbindungen, die zu einem der höheren Homologen des Glycerins führen könnten, schien mir das Diallylhydrat, $C_6H_{12}O$, sehr geeignet. Wurtz ¹⁾ erhielt diese Verbindung durch Addition von Jodwasserstoff zu Diallyl und Ueberführung des so erhaltenen Jodhydrats mittelst Silberacetat in den entsprechenden Alkohol. Ein Alkohol von derselben Zusammensetzung wurde unlängst von Crow ²⁾ als Reduktionsprodukt des Allylacetons erhalten. Die Identität beider Verbindungen, ungeachtet der Verschiedenheit ihrer Herkunft, ergibt sich aus folgenden, ihre Entstehung illustrirenden Formeln:



Durch die Untersuchungen von Sorokin ³⁾ ist diese Identität thatsächlich erwiesen. Handelt es sich um eine bequeme Bereitungsart des Diallylhydrats, so hat die von Wislicenus und seinen Schülern ausgearbeitete Methode, aus Allylaceton mittelst Acetessigester, einen nicht zu verkennenden Vorzug neben der von Wurtz gegebenen. In der letzten Versammlung der russischen Naturforscher zu Petersburg berichtete ich über das Triacetin eines Glycerins von der Formel $C_6H_{11}(OH)_3$, welches Hr. Kablukoff im hiesigen Laboratorium erhalten hatte. Gegenwärtige Mittheilung hat den Zweck uns das Recht der weiteren Untersuchung zu sichern.

¹⁾ Jahresber. 1864, 515.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 42.

³⁾ Journ. russisch. chem. Ges. XI, 387.