

welches in heisser verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäure wieder abgeschieden und mit Aether extrahirt wird.

Zur Isolirung der Aethylamidosäure habe ich dieselbe direct in das Nitrosamin verwandelt. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu der kalten verdünnten schwefelsauren Lösung der Rohbase als dunkelgefärbtes, rasch erstarrendes Oel ab; der grösste Theil der gleichzeitig gebildeten Diazozimmtsäure bleibt in der wässrigen Lösung. Der Nitrosokörper wird zuerst durch Lösen in kaltem Alkohol vollständig von der Diazoverbindung getrennt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Derselbe krystallisirt in schwachgelben Blättchen von der Formel  $C_6H_4 \cdot C_3H_3O_2 \cdot N(C_2H_5) \text{---} NO$  (gef. N 13.0 pCt.; ber. 12.7 pCt.), schmilzt bei  $149^{\circ}$  unter Zersetzung, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird das Nitrosamin theilweise in eine Hydrazinsäure verwandelt, welche Fehling'sche Lösung reducirt, welche ich jedoch wegen ihrer Unbeständigkeit noch nicht im reinen Zustande erhalten habe.

### 101. Albert R. Leeds: Ueber die Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf organische Körper.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem habe ich die von mir durch Einwirkung von Untersalpetersäureanhydrid auf Benzol, Naphtalin und Cymol erhaltenen Resultate veröffentlicht.<sup>1)</sup> Im Folgenden will ich über die in derselben Richtung weiterhin angestellten Versuche berichten.

250 g Toluol wurden mit Untersalpetersäureanhydrid gesättigt und das Produkt, lose bedeckt, während des Sommers stehen gelassen, nach welcher Frist es sich in eine feste Masse, aus farblosen Krystallen und einer anhängenden gelben Substanz bestehend, und ein rothes Oel geschieden hatte. Die Krystalle erwiesen sich als Oxalsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und endlich

<sup>1)</sup> Journ. Ann. Chem. Soc. II, 277. In dem hierüber in diesen Berichten XIII, 1993 gemachten Referate steht, ich hätte unter den mit Benzol erhaltenen Produkten Chinon gefunden. Dies beruht auf einem Irrthum. In der Originalabhandlung ist ausdrücklich erwähnt, dass der bezügliche Körper ein Monoxyderivat ist,  $C_6H_4O$  (Schmelzpunkt  $205^{\circ}$ ) und dass er sich vom Chinon  $C_6H_4O_2$  (Schmelzpunkt  $116^{\circ}$ ) nicht nur in seiner Zusammensetzung und seinem Schmelzpunkt, sondern auch sehr wesentlich in seinen physikalischen Eigenschaften unterscheidet.

aus Alkohol wurde die die Oxalsäure begleitende, feste Materie gereinigt und als Dioxybenzoësäure befunden  $[C_6H_3(OH)_2COOH]$ .

	Gefunden	Berechnet
C	53.58	54.54 pCt.
H	3.88	3.89 -

Von den sechs denkbaren Dioxybenzoësäuren sind vier schon bekannt. Indessen unterscheidet sich von allen diesen vier die, wie oben beschrieben, erhaltene Modification in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und muss deshalb eine der beiden übrigbleibenden Modificationen sein, welche bisher noch nicht isolirt sind. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser, Benzol, Chloroform und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen, durchsichtigen Blättchen. Sie sublimirt, ohne zu schmelzen, bei  $170^{\circ}C$ . Sie unterscheidet sich von der Protocatechusäure, Oxysalicylsäure und der Dioxybenzoësäure (1. 2. 4) sowohl durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Eigenschaft, dass sie mit Eisenchlorid sich nicht färbt. Von der Modification (1. 3. 6), welche Barth und Senhofer<sup>1)</sup> entdeckten, ist sie durch den Schmelzpunkt verschieden und dadurch, dass sie aus Wasser als eine wasserfreie Säure krystallisirt; ferner durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und die Zusammensetzung ihrer Salze. Ihr Silbersalz ist krystallwasserfrei, während das entsprechende Salz der Modification (1. 3. 6) ein Molekül Krystallwasser enthält.

Das oben erwähnte rothe Oel wurde von den krystallinischen Substanzen, welche es suspendirt enthielt, durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Das so im Destillat befindliche Oel wurde nun für sich destillirt und ging zum Theil bei  $222-223^{\circ}$  über; hiernach stieg das Thermometer auf  $228-229^{\circ}$  und blieb hier constant, bis alles überdestillirt war. Beide Theile des Destillates hatten dieselbe strohgelbe Farbe und dasselbe specifische Gewicht 1.159, was darauf hinwies, dass sie *o*-Nitrotoluol waren (spec. Gewicht 1.163).

Die wässrigen Extrakte liessen beim Erkalten Benzoësäure fallen und blieb nach der Entfernung derselben durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser eine bräunliche, theerige Masse im Rückstande. Dieser gab nach dem Erhitzen auf  $110^{\circ}$  fast 10 g von nadelförmigen, leicht gelben Krystallen ab. In erster Linie hielt ich dieselben für Dinitro-*p*-Kresol,  $C_7H_5(NO_2)_2OH$  (Schmelzpunkt  $109$  bis  $110^{\circ}$ ). Indessen ergaben die sowohl mit dem Körper selbst wie auch mit seinen Salzen ausgeführten Analysen, dass dies nicht der Fall, sondern die Substanz Dinitroorcin war,  $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(OH)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	38.92	39.99
H	3.56	2.98
C	—	13.82
		39.25 pCt.
		2.80 -
		13.09 -

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 217; 164. 109.

Dinitro *p*-kresol enthält 42.22 pCt. Kohlenstoff.

Die so erhaltene Substanz ist ein isomeres Dinitroorcic und ist verschieden von dem früherhin von Stenhouse und Groves durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Nitrosoorcic erhaltenen Körper<sup>1)</sup>. Des ersteren Schmelzpunkt liegt bei 109—110°, für das letztere ( $\alpha$ -Dinitroorcic) ist er 164.5°. Es krystallisirt in goldgelben Nadeln, die  $\alpha$ -Modification dagegen aus Alkohol in dunkelgelben, rhomboidalen Blättern. Mit Baryt bildet es nur ein und zwar das neutrale Salz. Der von Stenhouse und Groves erhaltene Körper bildet damit ein normales und ein saures Salz. Andererseits geht es mit *p*-Toluidin eine Verbindung ein, welche aus Alkohol, und noch besser aus Wasser, worin sie sehr löslich ist, in langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Eine Analyse dieses Salzes führte zu der Formel  $C_7H_9N_2C_7H_6(NO_2)_2O_2$ :

	Gefunden	Berechnet
C	54.24	54.72
H	5.28	4.89.

Xylol ergab bei ähnlicher Behandlung Oxalsäure, *o*-Nitroxylol und durch Oxydation der einen, beziehungsweise beider Seitenketten, *p*-Toluylsäure und Phtalsäure.

Cymol bildete andererseits neben Oxalsäure und  $\alpha$ -Nitrocymol nur ein Hydroxylderivat, *p*-Toluylsäure.

Phenol wurde mit grosser Lebhaftigkeit angegriffen und, mit Ausnahme eines geringen, kohligen Rückstandes, in Pikrinsäure umgewandelt.

Anthracen direkt mit dem Gase behandelt, lieferte Anthrachinon nebst einer geringen Menge eines rothen Oeles. Wurde das Einleiten in eine Eisessiglösung vorgenommen, so war die Umsetzung noch vollkommener, und zwar gaben z. B. 50 g Anthracen so 58 g Anthrachinon.

Anilin, *o*-Toluidin, Xylidin und Kresol wurden ähnlich heftig angegriffen. Die Umwandlung ging hierbei indessen so weit, dass nur beim Anilin eine krystallinische Substanz erhalten werden konnte, wenn die kohligen Produkte mit siedendem Wasser erschöpft wurden. Der Körper krystallisirte aus Alkohol in langen Nadeln von tiefrother Farbe und besass den constanten Schmelzpunkt von 123° C. Seine Eigenschaften deuteten darauf hin, dass er ein neues Nitroderivat ist; unglücklicherweise blieben aber meine mehrfach angestellten Versuche eine zur Analyse desselben hinreichende Menge zu erhalten erfolglos.

Die auffallendste Thatsache, zu welcher die Einwirkung des Untersalpetersäureanhydrid auf die aromatischen Substanzen führt,

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. for. X, 548.

besteht darin, dass eine sehr grosse Zahl von Hydroxylderivaten dadurch gebildet wird. Sein Charakter als chemisches Agens ist in Folge dessen wesentlich von dem der Salpetersäure verschieden, da es hauptsächlich durch Bildung von Hydroxylgruppen wirkt, wobei eine grosse Menge von Stickstoffoxyd, aber keine Salpetersäure und nicht mehr Wasser gebildet wird, als in die Verbindung der entstehenden Oxalsäure gehört.

Stevens Institute of Technology Hoboken U. S., 8. Februar 1881.

## 102. C. Loring Jackson: Ueber Curcumin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Curcumin, die gelbfärbende Materie der Curcumawurzel, wurde zum ersten Male frei von den es begleitenden Verunreinigungen im Jahre 1870 von Daube <sup>1)</sup>, Ivanow Gajewsky <sup>2)</sup> und Kachler <sup>3)</sup> erhalten, deren Veröffentlichungen fast zu gleicher Zeit erschienen. Daube extrahirte die Wurzel mit Benzol und reinigte das rohe Curcumin durch Ueberführung in das Bleisalz; er fand den Schmelzpunkt bei 165° liegend und seine Analysen ergaben ihm die Formel  $C_{10}H_{10}O_3$ . Ivanow Gajewsky beschreibt in seiner ersten darüber mitgetheilten Abhandlung ein Curcumin mit dem Schmelzpunkt 172°, welches er durch Extraktion der Wurzel mit Aether erhalten hatte, nachdem das Oel durch Schwefelkohlenstoff entfernt war. Die Reinigung fand durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin statt. Das so gewonnene Produkt hatte die Zusammensetzung  $(C_6H_4O)_n$ .

Nach seiner zweiten Mittheilung <sup>4)</sup> reinigt er den Rohextrakt durch Lösen in Ammoniak und Fällern mit Kohlensäure; das Produkt schmolz bei 140° und lieferte ein Bleisalz von der Formel  $C_{16}H_{14}O_4Pb$ . Kachler, welcher das rohe Curcumin ebenfalls durch Lösen in Ammoniak reinigte und darauf durch Salzsäure niederschlug, giebt keinen Schmelzpunkt an, bestätigt aber im Uebrigen Ivanow Gajewsky's Formel  $C_{16}H_{16}O_4$ .

Die von Daube angeführte Formel ist in die meisten Lehrbücher aufgenommen <sup>5)</sup>, wie mir scheint, ohne genügende Gründe, da sie durch drei Analysen der Verbindung gestützt wird, während

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 609; Journ. f. pr. Chem. 2, 86.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 624.

<sup>3)</sup> Diese Berichte III, 713.

<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 1103.

<sup>5)</sup> Fittig, Grundriss der Chemie 1877, 675; Fehling's Handwörterbuch II, S. 856.