

ausgeschiedenen Krystalle derselben Operation unterzogen, bis sie völlig rein waren. Schliesslich zersetzte ich die wässrige Lösung des Salzes mit wenig Kalilauge. Das ausgefällte Oel, durch Waschen mit Wasser von Alkali befreit, wurde abfiltrirt und gänzlich bei 100° getrocknet. Das trockne und gereinigte Oel wurde nunmehr bei 270° überdestillirt, bei welchem Siedepunkte es constant überging. Es besass dann röthliche Farbe und unangenehmen Geruch.

Die mit diesem Produkt ausgeführten Analysen führten zu einer Formel, welche dem Cryptidin  $C_{11}H_{11}N$  entsprach.

|   | Gefunden | Berechnet für $C_{11}H_{11}N$ |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 84.45    | 84.08 pCt.                    |
| H | 7.38     | 7.00 »                        |
| N | 8.99     | 8.92 »                        |

Das Chlorhydrat krystallisirt in feinen, dünnen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar sind, während zugleich theilweise Zersetzung eintritt. Die Analyse ergab 18.04 pCt. Chlor, während die Theorie 18.34 pCt. fordert.

— Fügt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so bildet sich sofort ein Niederschlag einer aus feinen, gelben Krystallen bestehenden Verbindung, welche aus dem Doppelsalz des Cryptidins mit Platinchlorid besteht. Es ist in Wasser löslich, wird aber durch einen Ueberschuss von Platinchlorid niedergeschlagen. Durch Waschen mit Alkohol, in welchem es löslich ist, und Krystallisation aus Wasser wird es weiter gereinigt.

Beachtenswerth ist, dass es hier zuerst gelungen ist, Cryptidin synthetisch darzustellen, und dass ebenso das Oel direkt im Zustande der Reinheit erhalten wird.

### 55. Albert B. Leeds: Ueber den bei der Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhaltenen unlöslichen Rückstand.

(Eingegangen am 28. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung des Oenanthols aus Ricinusöl bleibt im Rückstande eine höchst elastische, zähe Masse, welche zuerst von Stanck untersucht worden ist (Journ. pr. Chem. 63, 138). Obgleich Stanck's Untersuchungen zu keinen Schlüssen führten, hat bis jetzt noch Niemand wieder die Natur dieses Körpers zu erforschen gesucht, und veranlasste mich dies zu nachstehenden Bemerkungen.

Auf den Vorschlag von Krafft (diese Besichte X, 2034) wurde das Oenanthol durch Destillation des Ricinusöls im Vacuum bei einem Drucke von 100 mm bereitet. Bis zum Schluss muss die Operation

sorgfältig überwacht werden, da der Rückstand in der Retorte, sobald das Oenanthol vollständig abgetrieben ist, eine grosse Menge Gas ausstösst, welches veranlasst, dass die kautschukähnliche Masse bedeutend aufschwillt und den ganzen Apparat erfüllt. Desshalb wurde, sobald die Gasblasen zu erscheinen begannen, das Vacuum sofort aufgehoben und das Feuer entfernt. Der vom Gas befreite Rückstand stellte zuerst eine verhältnissmässige, dünnflüssige Masse vor, welche nach und nach zähe wurde und endlich nach völligem Erkalten beinahe die Consistenz des Kautschuks besass. Sie konnte aus der Flasche auf mechanische Weise nicht völlig entfernt werden, und wurde deshalb, nachdem soviel wie möglich durch einen Spatel herausgeschafft war, das noch Verbliebene entweder mit wässrigem oder alkoholischem Kali verseift.

Die kautschukähnliche Masse wurde mit Alkohol und dann mit Aether völlig ausgewaschen, in welchen beiden Mitteln sie nicht löslich ist. Vor dem Waschen war die Substanz klebrig und elastisch, während nun der Aether und Alkohol jegliche Spur von Klebrigkeit entfernte und die Elasticität nahezu verschwand. Langes Stehen hat denselben Erfolg, aber in geringerem Grade. Die ursprüngliche Farbe der Substanz ist bräunlich roth, geht aber durch das Waschen in grauweiss mit einem schwachen Stich in's Gelbliche über. Seinen Analysen zufolge giebt Stanck derselben die Formel  $C_{42}H_{68}O_5$ .

|   | Gefunden (Leeds) | Berechnet für $C_{42}H_{68}O_5$ |
|---|------------------|---------------------------------|
| C | 76.47            | 77.11 pCt.                      |
| H | 10.69            | 10.77 »                         |
| O | 12.84            | 12.12 »                         |

Der kautschukähnliche Körper wird durch lange fortgesetzte Behandlung mit wässrigem oder alkoholischem Kali vollständig verseift. Die gesammten Rückstände wurden derart behandelt, die Lösungen heiss filtrirt und die Filtrate durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Nach dieser Zersetzung durch Mineralsäuren besitzt die organische Säure in ihrer Verbindung mit Kali nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften der ursprünglichen kautschukähnlichen Masse. Sie ist im Gegentheile ein Oel, welches, leichter als Wasser und von bräunlich-rother Farbe, äusserst leicht in Alkohol und Aether löslich ist, unlöslich in Wasser. Durch Lösen in Aether nach wiederholtem Waschen mit heissem Wasser, Filtriren, Verdampfen des Aethers und Trocknen bei  $100^{\circ}$  wurde es zur Analyse gereinigt.

Das so gewonnene Oel ergab dann 70.22 pCt. Kohlenstoff, 11.04 pCt. Wasserstoff und 18.74 pCt. Sauerstoff. Stanck fand bei seinen Analysen desselben Oeles, welches er auf eine von der vorstehenden wenig verschiedene Art gewann, 70.40 pCt. Kohlenstoff, 11.00 pCt. Wasserstoff und 18.60 pCt. Sauerstoff, woraus er die Formel  $C_{36}H_{68}O_7$  ableitet.

In dem sauren Filtrat konnte nach der Zersetzung des Oels durch Salzsäure kein Glycerin nachgewiesen werden, es verblieb nur eine geringe Menge eines Rückstandes, welcher nicht weiter untersucht wurde. Dies Resultat stimmt auch mit dem von Stanck erhaltenen überein.

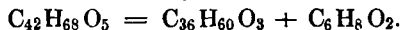
Eine beträchtliche Menge des Oels wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Beim Erhitzen wurde dasselbe schwarz und lieferte unter Zersetzung bei fortwährend steigender Temperatur ein Destillat, bestehend aus einem leichten, beinahe farblosen Oel, welches einen überaus stechenden, eigenthümlichen, indessen nicht unangenehmen Geruch besass. Das letztere Oel ging zwischen 110° und 250° über. Bei der nun folgenden fraktionirten Destillation wurde das zwischen 110° und 160°, 160—200° und das über 200° Uebergehende besonders aufgefangen, jede Portion dreimal für sich destillirt und schliesslich die Analysen mit den bei 120°, 180° und 220° siedenden Produkten ausgeführt. Demnach fand ich für die Destillate bei:

|   | 120°  | 180°  | 220°       |
|---|-------|-------|------------|
| C | 68.20 | 68.89 | 68.85 pCt. |
| H | 11.29 | 12.60 | 11.50 »    |
| O | 20.51 | 18.51 | 19.65 »    |

Diese Oele bildeten mit Kali oder Natron keine Salze. Der Einwirkung des Lichtes und der Luft ausgesetzt, dunkeln sie unter Aufnahme von Sauerstoff nach.

Bei allen diesen öligen Produkten aus den kautschukähnlichen Substanzen wurde die Prüfung auf Stickstoff vorgenommen, doch war dessen Anwesenheit niemals zu ermitteln.

Die eben angeführten Resultate können nicht zur Unterstützung der Anschauungen von Stanck dienen, soweit dieselben die Constitution des kautschukähnlichen Körpers und seiner Derivate betreffen. Stanck giebt ihm die Formel  $C_{42}H_{68}O_5$  und bezeichnet ihn als Acryloxydverbindung, entstanden aus seiner Pyroricinussäure und Acrolein:



Demnach sollte der Körper Acrolein enthalten, was aber nicht der Fall ist, denn ich vermochte es weder durch Verseifung noch durch Destillation zu ermitteln.

In zweiter Linie ist die Pyroricinussäure von Stanck, welche er als eine fette Säure betrachtet, obgleich sie keine Analogieen mit anderen bekannten Reihen von fetten Säuren aufweist, ursprünglich mit der Formel  $C_{36}H_{68}O_7$  aufgeführt worden. Sie wurde durch Umwandlung des mittelst Verseifung des kautschukähnlichen Körpers erzeugten Oeles in das Bleisalz erhalten. Indessen entsprach dieser Körper, wenn er Tage hindurch auf der Temperatur von 100° erhalten wurde (nach Stanck) der Formel  $C_{36}H_{58}O_2$ . Das so abge-

spaltene Wasser dürfte indessen nicht insgesamt als Krystallisationswasser in der ursprünglichen Substanz vorhanden sein und wohl die Formel der Säure  $C_{36}H_{62}O_4$  eher als die richtige zu betrachten sein.

Ich habe nicht versucht, dem kautschukähnlichen Körper oder seinen Derivaten eine rationelle Formel zu geben und wollte die vorstehenden Resultate, zu deren Erlangung ich selbst und mein Assistent, Dr. Edgar Everhart, sehr beträchtliche Zeit verwendet haben, nur mittheilen in der Hoffnung, dass vielleicht irgend einer durch Wiederaufnahme der Untersuchung mit so grossen Materialmengen, als man eventuell durch fraktionirte Destillation oder auf andere Weise erhält, zu homogenen Körpern gelangen wird.

#### 56. Albert R. Leeds: Ueber Acroleinureid mit Bemerkungen zu Hugo Schiff's Mittheilungen über condensirte Ureide.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr H. Schiff führt (diese Berichte XV, 1393) meine Behauptung<sup>1)</sup>, dass die von ihm als Acryldiureid,  $(CON_2H_3)_2C_3H_4$  (Ann. Chem. Pharm. 151, 203) beschriebene Substanz in Wirklichkeit Acrylureid,  $CO(NH)_2C_3H_4$ , ist, darauf zurück, dass ich nicht seine Originalarbeit, sondern nur ein irriges Extrakt daraus vor Augen hatte. Ich möchte nun constatiren, dass dies nicht der Fall war und dass die nicht krystallinische, weisse Substanz, welche ich durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Harnstoff auf Acrolein erhielt und nach der Formel  $CO(NH)_2 \cdot C_3H_4$  zusammengesetzt fand, identisch mit der ist, welche bei der Behandlung einer wässrigen Lösung von Harnstoff mit Acrolein entsteht, wie es von Hrn. Schiff beschrieben ist und welcher er irrthümlich die Formel  $(CON_2H_3)_2 \cdot C_3H_4$  zuertheilt. In seiner Originalarbeit ist weder von der so erhaltenen Verbindung noch von der weissen, porzellanartigen, innig mit Acrolein verbundenen Substanz eine genügende Analyse vorhanden, welche er als zu gleicher Zeit entstehend bezeichnet und welcher er den Namen Diacryltriureid zuertheilt. Die zur Gewinnung der letzteren Verbindung, die Behandlung pulverisirten Harnstoffs mit Acrolein ohne Anwendung von Lösungsmitteln, gebrauchte Methode konnte wohl nur eine unreine Substanz erzeugen, während Hr. Schiff weder bei der Verarbeitung dieser noch der anderen condensirten Ureide die gewöhnliche Vorsicht übte, die Verbindungen im Zustande der Reinheit zu isoliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1159.