

ausgezeichnet ist, übt, wie die meisten quaternären Ammoniumverbindungen eine dem Curare ähnliche Wirkung aus.

Das saure, schwefelsaure Salz des Methyl- und Aethyltetrahydrochinolins (sogenanntes Käïrolin) hat ebenso wie das früher untersuchte salzsaure Methyl- und Aethyloxyhydrochinolin (sogenanntes Käïrin) von O. Fischer¹⁾ die Fähigkeit die fieberhafte Temperatur zur Norm zurückzuführen. In den wenigen Fällen, in welchen das Käïrolin bisher geprüft wurde, war die Wirkung desselben frei von lokaler Einwirkung und unangenehmen physiologischen Nebenwirkungen, wie Ohrensausen, Kopfweh u. s. w. Doch wird man jedenfalls erst noch eine viel grössere Anzahl von Versuchen abwarten müssen, um entscheiden zu können, ob das Käïrolin ein brauchbares, fieberwidriges Mittel darstellt. Jedenfalls unterscheidet es sich zu seinen Ungunsten vom Käïrin durch seine Zerfliesslichkeit und den scharfen, schlechten Geschmack.

Nach den bisherigen Untersuchungen von Filehne wird man von denjenigen Hydrochinolin- (und vielleicht auch hydrirten Dichinolin-) derivaten am ersten medicinisch verwertbare Eigenschaften erwarten dürfen, deren Imidwasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist. Die Wirkung des Käïrins und Käïrolins, welche der des Chinins gleicht, spricht zu Gunsten der Annahme, dass auch im Chinin ein hydrirter und am Stickstoff methylirter Chinolinrest vorhanden ist, zumal da das Aethylpiperidin völlig andere Wirkung äussert.

München, den 17. März 1883.

149. A. Hantzsch: Condensationsprodukte des Acetessigäthers.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

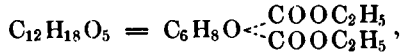
Anschliessend an meine Untersuchungen über die Synthese pyridinartigen Verbindungen²⁾ habe ich, besonders in der Absicht, die zwischen Acetessigäther und Aldehydammoniak sich vollziehende Condensation successive zu verfolgen und möglicherweise vollkommen aufzuklären, das schon damals begonnene Studium der Condensationsprodukte des Acetessigäthers selbst fortgesetzt und theile die wesentlichsten bisher gewonnenen Resultate in folgendem kurz mit, um die Arbeit ungestört zum definitiven Abschluss bringen zu können.

¹⁾ W. Filehne, Berliner klin. Wochenschr. 1882, Nr. 45 und ibid. 1883, No. 6.

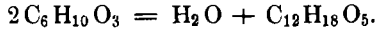
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 1 ff.

Aus Acetessigäther entsteht durch concentrirte Schwefelsäure, je nach dem Mengenverhältniss der Ingredienzien und der Einwirkungs-dauer, ein Gemenge sehr verschiedener Körper, von welchen folgende bisher isolirt worden sind:

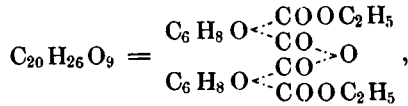
1) Mesityloxyddicarbonsäureäther:



aus Acetessigäther sich bildend im Sinne der Gleichung:



2) Mesityloxydanhydrodicarbonäther:

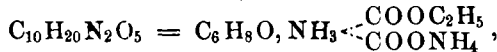


aus vorigem durch Abspaltung von Aethyl und Austritt von Wasser entstehend.

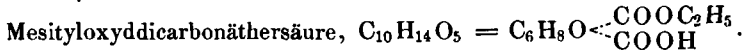
3) Ein krystallisirender Körper von noch nicht sicher ermittelter Constitution, durch gemässigte Einwirkung von Alkalien sehr leicht zerfallend in Mesityloxydanhydrodicarbonäther und in eine wohl charakterisirte Säure, welche, da sie gleich der ebenfalls aus Acetessigäther entstehenden Dehydracetsäure der einfachsten Formel C_2H_2O polymer ist, vorläufig als Metadehydracetsäure bezeichnet werde. Sie ist, wie jene, zweibasisch, ist aber zufolge der Analyse ihrer Salze nach der Molekularformel $C_{14}H_{14}O_7$ zusammengesetzt.

Carbonäureäther des Phorons oder Benzolderivate sind unter den Condensationsprodukten des Acetessigäthers bisher nicht aufgefunden worden.

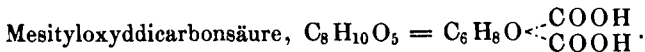
Aus dem Mesityloxydanhydrodicarbonäther entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak ein eigenthümlicher salzartiger Körper



und aus diesem durch Mineralsäuren



Durch Verseifung mit überschüssigem, alkoholischen Kali geben die betreffenden Substanzen, neben secundär gebildeter Essigsäure, hauptsächlich



Salze derselben, sowie ihres sauren Aethers sind ebenfalls dargestellt und analysirt worden.

1) Ann. Chem. Pharm. 215, 78.

Die näheren Angaben über die Eigenschaften und die Darstellung resp. Trennung der beschriebenen Körper, sowie über die Salze und entfernteren Derivate werden nebst den analytischen Daten in einer demnächst erscheinenden, ausführlicheren Publikation veröffentlicht werden.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium.

150. A. Ehrlich: Zur Kenntniss der aromatischen Hydantoine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXX.]

(Eingegangen am 26. März.)

Das Phenylhydantoin ist bereits vor längerer Zeit von Schwebel ¹⁾ durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Harnstoff und Phenylglycocoll dargestellt worden. Mit dem *p*-Toluyglycocoll ²⁾ schien die Reaction nicht so einfach vor sich zu gehen, denn Schwebel erhielt ein Gemisch verschiedener Körper, aus denen er erst durch ziemlich umständliche Operationen die Toluyhydantoinsäure und das Toluyhydantoin erhalten konnte.

In der *o*-Toluyreihe verläuft dagegen, wie die folgenden Versuche zeigen, die Reaction ziemlich glatt und lässt auch in Bezug auf Ausbeute nichts zu wünschen übrig.

Gleiche Gewichtsmengen von reinem *o*-Toluyglycocoll und Harnstoff wurden in der Reibschale mit einander gut gemischt und in einer Retorte bis auf 180° im Oelbade erhitzt. Bei 170° beginnt ein heftiges Aufschäumen, welches ungefähr 2 Stunden andauerte; darnach schien die Reaction beendet. Während des Erhitzens entweicht Wasser und Ammoniak, dagegen destillirt, anscheinend in Folge des Ueberschusses von Harnstoff, kein Toluidin über, während Schwebel beim Versuche mit *p*-Toluidin beträchtliche Mengen dieser Base im Destillat vorfand. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten zunächst durch Ausspülen der Retorte mit kaltem Wasser von dem überschüssigen Harnstoff und Ammoniumcarbonat befreit und der Rückstand mit siedendem Wasser gelöst. Die filtrirte, durch Eindampfen concentrirte Lösung setzt nach dem Erkalten gelbliche, wenig ausgebildete Krystalle ab. Aus den Mutterlaugen erhält man nach weiterem Einengen noch beträchtliche Mengen Hydantoin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol schießt das *o*-Toluyhydantoin $C_{10}H_{10}N_2O_2$ in strohgelben, abgerundeten Platten an, die bei 176° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte X, 2045.

²⁾ *ibid.* XI, 1128.