

Organische Chemie.

Ueber eine neue, allgemeine Methode der Synthese aromatischer Verbindungen von C. Friedel und J. M. Crafts (*Ann. chim. phys.* [6] 1, 449—532). Verfasser geben eine Zusammenstellung der zuerst von ihnen und später von anderen Forschern unter Anwendung von Chloraluminium ausgeführten Synthesen, welche grösstentheils bereits früher in der Kürze mitgetheilt worden sind, und von welchen folgendes nachzutragen ist. Das aus Amylchlorid und Benzol gewonnene Amylbenzol siedet bei 195—200°. Aethyljodid (besser Aethylchlorid) und Benzol mit Aluminiumchlorid oder -jodid geben Aethylbenzol (Sdp. 133—137°). Das aus Chlormethyl und Benzol entstehende Durol siedet bei 195—200° und schmilzt bei 78—80°, das gleichzeitig auftretende Hexamethylbenzol (Melliten) bei 263° resp. 164° und Pentamethylbenzol bei 229° resp. 53°; das Bromhexamethylbenzol, $C_{12}H_{12}Br_6$, schmilzt bei 255°, löst sich am besten in Aethylenbromid und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln; Brompentamethylbenzol, $C_{11}H_{15}Br$, schmilzt bei 160.5° und siedet bei 288—290°. Pentamethylbenzol wird durch mehrmonatliche Berührung mit Chamäleonlösung in Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(COOH)_5$, übergeführt, welche ein amorphes Pulver darstellt, 6 Moleküle Wasser enthält und ein in kugeligen Nadelaggregaten krystallisirendes Kalksalz liefert. Benzylchlorid und Benzol geben Diphenylmethan, Benzylchlorid und Toluol liefern Mono- und vielleicht Dibenzyltoluol, ferner, wahrscheinlich in Folge eines Gehaltes an Xylchlorid, Dimethylantracen vom Schmelzpunkt 225—227° und vom Siedepunkt 374°, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Dimethylanthrachinon, Schmp. 165°, übergeht. Aus Benzol und Chloroform gewinnt man ausser Tri- und Diphenylmethan Anthracen und Phenylantracen (Schmp. 154°). Wenn man das Reaktionsprodukt von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in Wasser giesst, von Benzol befreit und destillirt, so erhält man Triphenylmethan, wenn man es nicht destillirt, so scheidet sich nach einiger Zeit Triphenylcarbinol ab; selbiges verdankt seine Entstehung vorhandenem Triphenylmethanchlorid, $CCl(C_6H_5)_3$, da das Reaktionsprodukt bei der Behandlung mit Aethyl- resp. Methylalkohol den Aethyl- resp. Methyläther des Triphenylcarbinols (Schmp. 79° resp. 82°) liefert. Bei der Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Benzol entsteht intermediär $(C_6H_5)_2CCl_2$, denn es lässt sich aus dem Reaktionsprodukt nach Behandlung mit Wasser Benzophenon isoliren. Aus Acetylchlorid resp. Chloracetylchlorid und Benzol wird Acetophenon resp. Chloracetophenon erhalten. Behandelt man Durylbenzoyl mit Brom, so entsteht ausser dem Dibrom-

durol und bromirten Durylbenzoylen (vgl. *diese Berichte* XII, 1708) ein Oel, welches bei weiterer Einwirkung von Brom eine bei 224—225° schmelzende, in Alkohol fast unlösliche Verbindung, $C_{17}H_{13}Br_5O$, giebt. Aus Phtalylchlorid und Benzol entsteht ausser etwas Anthrachinon Phtalophenon (Diphenylphtalid), $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(C_6H_5)_2 \\ CO \end{array} \right\} O$, (vgl. Baeyer *diese Berichte* XII, 642), welches bei 115° schmilzt und aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. Aus Chlormethylacetat und Benzol bildet sich Diphenylmethan. Aethylchloracetat und Benzol liefern Aethylbenzol. Salzsäures Anilin (besser Dimethylanilin) und Chlormethyl geben Dimethyltoluidin, Siedepunkt 208—211°. Aus Chlorschwefel (SCl_2) und Benzol entsteht Phenylsulphydrat und -sulfid und Diphenylendisulfid.

Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Diazo- β -naphtalin auf Phenole von J. H. Stebbins jun. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 6, 151—155). Verfasser bereitet aus β -Naphtylamin, Salzsäure, Natriumnitrit und Phenol Phenolazo- β -naphtalin, $\beta C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, in fahlgelben, alkohollöslichen, bei etwa 100° schmelzenden Nadeln, welches durch rauchende Schwefelsäure bei 100° in eine Trisulfosäure übergeht, dessen Calciumsalz die Formel $[Ca(SO_3)_2 C_{10}H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot SO_3]_2 Ca + 3.5 H_2O$ zeigt. Bei Anwendung von *o*-Kresol statt Phenol entstand eine braungelbe, unkrystallisirbare Fällung, und mit Resorcin ein rothbrauner Niederschlag, dessen alkaliumlöslicher Antheil, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 143—144° schmilzt, während der in Natronlauge gelöste nach dem Ausfällen mit Säure aus Alkohol in gelben, bei 200° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot ONa + C_2H_6O$ anschießt.

Gabriel.

Ueber β -Phenanthrolmonosulfosäure von Wm. Rupp (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 6, 155). Die Säure wird durch 5stündiges Erhitzen von β -Phenanthrol mit der doppelten Menge Schwefelsäure auf 100° dargestellt und bildet aus dem in heissem Wasser löslichen Bleisalz abgeschieden nach dem Eindampfen eine schwarze, pechartige, nicht entfärbbare Masse. Das Barytsalz, $C_{14}H_9O_4S Ba$, ist hellgrau, amorph und in Wasser und Säuren unlöslich.

Gabriel.

Beitrag zur Kenntniss der Farbstoffe aus *Bixa orellana* von Greshoff (*Rec. trav. chim.* 3, 165—167 aus *N. Tijdschr. v. pharm. Nederl.* van Haaxman en Legebeke, Juni 1884). Verfasser erhielt, nach Etti's Vorschrift (*diese Berichte* XI, 864) arbeitend, 2.046 pCt. Bixin, bezogen auf das Gewicht der lufttrockenen Früchte. Das Bixin giebt schon bei 110° ein saures Sublimat, nach dem Schmelzen bei 174° entwickelt es bei 190° saure Dämpfe, liefert bei

215° eine braune, harzige Masse, bei 225° ein Sublimat von glänzenden Blättchen, besitzt nach dem Trocknen bei 105° die Dichte 1.07 bei 15°, wird durch Erhitzen mit Wasser und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur amorph und durch gleichzeitige Wirkung von Luft und Wasser schliesslich gänzlich entfärbt. Weder vom krystallisirten Bixin, noch vom ätherlöslichen Harz wird alkalische Kupferlösung reducirt, ebenso wenig von Bixin, welches zuvor mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt war.

Gabriel.

Die Alkaloide des Aconitum Lycoctonum von G. Dragendorff und H. Spohn (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 23, 313 — 323; 329 — 340; 345 — 355; 361 — 366; 377 — 384). Aus den Rhizomen und Wurzeln von Aconitum Lycoctonum hat Hübschmann (*Jahresb. f. 1866*, 483) zwei Alkaloide, Lycoctonin und Acolyctin, extrahirt; von selbigen ist nach vorliegender Abhandlung das erstere und anscheinend auch das zweite als secundäres Produkt aufzufassen. Die Verfasser digeriren die nämlichen, feingepulverten Pflanzentheile (2 kg) mit Weinsäure (10 g) gemengt 6 Tage lang bei ca. 30° mit (8 kg) Weingeist von 85 — 89° Tr., dampfen den filtrirten Auszug ein und befreien ihn durch Zusatz von Wasser und Schütteln mit Aether von Harz; die vom Aether getrennte, wässrige Lösung wird zunächst mehrmals mit Aether, dann wiederholt mit Chloroform geschüttelt. Nach weiterer Reinigung ergab der Aetherextrakt ein amorphes Alkaloid, Lycaconitin (1.13 pCt.), nicht Hübschmann's krystallisirtes Lycoctonin, und der Chloroformauszug ein weisses Pulver, Mycoctonin (0.8 pCt.), nicht Hübschmann's Acolyctin. Lycaconitin, $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 2H_2O$, bildet mit Säuren amorphe Salze, auch die mit Gold-, Platinchlorid u. s. w. entstehenden Verbindungen sind amorph; es löst sich spurenweis in Petroläther, leicht in Benzin, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, ferner in Aether, giebt eine alkalisch reagirende, wässrige Lösung, dreht rechts in 10 procentiger, alkoholischer Lösung ($[\alpha]_D = + 31.5$), schmilzt von 111.7° bis 114.8° und wird bei Versuchen, es aus Lösungen seiner Salze durch stärkere Basen auszufällen, theilweise zersetzt. Lycaconitin zerfällt durch Wasser bei 100° in Lycoctoninsäure (s. u.), Lycaconin ($C_{33}H_{56}N_4O_8?$), ferner eine Säure (β -Resorcyssäure?), ein amorphes Alkaloid (Acolyctin?) und ein Harz; ähnlich dem Wasser wirkt 2 procentige Salzsäure; durch 4 procentige Natronlauge wird das Lycaconitin (in offenen wie geschlossenen Gefässen) in die krystallisirte, bei 90.3 — 91.8° schmelzende Verbindung $(C_{27}H_{47}N_2O_7)_2 + 3H_2O$ verwandelt, welche mit Hübschmann's Lycoctonin übereinstimmt; sie löst sich in 247 Theilen Wasser von 15°, 4 Theilen Alkohol von 15°, 58.4 Theilen Aether, 64.5 Theilen Benzol und ca. 3 Theilen Chloroform, reagirt alkalisch, dreht rechts ($[\alpha]_D = 46.4^0$), bildet Nadeln oder Platten, und wird, wenn es durch

Schmelzen amorph geworden, durch Wasserdampf wieder krystallinisch. Neben dem Lycoctonin entsteht Lycoctoninsäure, $C_{17}H_{18}N_2O_7$, in sphärokrystallinischen Massen oder Platten und Tafeln, welches sich besonders in warmem Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser löst. Hübschmann gewann also Lycoctonin und nicht die im Lycoctonum präformirten Basen, weil er die Auszüge längere Zeit mit viel Natriumcarbonat erhitzte. — Mycoctonin (s. oben), $C_{27}H_{30}N_2O_8 + 5H_2O$, liefert keine krystallinischen Salze, löst sich in den üblichen Lösungsmitteln, giebt eine alkalisch reagirende, wässrige Lösung, schmilzt zwischen 143.5° bis 144° , ist als Nitrat rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +29.4^{\circ}$) und wird, wie das Lycaconitin durch Wasser und Alkali in Lycoctonin, Lycoctoninsäure, in einen acolyctinartigen Körper u. s. w. gespalten.

Gabriel.

Ueber das Reduktionsvermögen der Ptomaine im Vergleich mit demjenigen der Pflanzenalkaloide von H. Wefers Bettink und W. J. van Dissel (*Rec. trav. chim.* 3, 158–161 aus *N. Tijdschr. v. Pharm. Nederl.* v. Haaxman en Legebeke, févr. 1884). Wird in einem Tropfen einer 1procentigen Salzsäure etwa 1 mg eines Ptomaines oder Morphins gelöst und dazu ein Tropfen einer Lösung gefügt, welche dargestellt ist durch Auflösen von 2 g krystallisirtem Eisenchlorid in 2 ccm 1procentiger Salzsäure, Verdünnung auf 100 ccm und Zusatz von 0.5 g Chromsäureanhydrid, so giebt diese Mischung trotz des vorhandenen Oxydationsmittels mit Kaliumferricyanid sofort Berlinerblau. Die übrigen untersuchten Alkaloide (41) bewirken unter denselben Bedingungen keine oder nur dermaassen geringe Reduktion (d. i. Bildung von Berlinerblau), dass die obige Lösung zur Unterscheidung der Ptomaine von den Pflanzenalkaloiden — Morphin ausgenommen — dienen kann.

Gabriel.

Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus *Lupinus luteus* von Georg Baumert (*Landw. Vers.-Stat.* 30, 295 bis 330). Verfasser unterzieht die von den verschiedenen Autoren über die nicht krystallisirbaren Bestandtheile beziehungsweise über das flüssige Basengemisch aus *Lupinus luteus* gemachten Angaben (Beyer, *Landw. Vers.-Stat.* 14, 161; Siewert, *ebenda* 12, 306, 321) einer eingehenden Kritik, prüft dieselben und kommt schliesslich zu dem Endresultat, dass zur Zeit nur das feststeht, dass der flüssige Theil der Alkaloide dieser Pflanze ein einheitliches Doppelsalz liefert, welches bei $135^{\circ}C$. zwei Moleküle Wasser abgiebt und nach den bis jetzt vorliegenden Analysen die Zusammensetzung $C_{16}H_{32}N_2PtCl_6 + 2H_2O$ besitzt.

Proskauer