

Mittheilungen.

45. A. Hanssen: Entgegnung.

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten Heft XVII vorigen Jahres, Seite 2740, sucht Hr. Shenstone mit Bezugnahme auf seine Veröffentlichung im Journal der Chemical Society darzulegen, dass er mir in dem Studium der Einwirkung von Salzsäure auf Brucin zuvorgekommen sei und bereits gezeigt habe, dass man das Brucin wahrscheinlich als Dimethoxystrychnin auffassen müsse.

Ich habe Kenntniss von dem betreffenden Aufsätze genommen und gefunden, dass Hrn. Shenstone zu seiner Annahme nur das einzige positive Resultat veranlasst haben kann, dass er bei der Einwirkung von Salzsäure auf Brucin eine Quantität Chloroform erhielt, die der Abspaltung von 2 Methylgruppen (fast 79 pCt.) entsprach. Das vermuthete Dioxystrychnin ist weder bei dieser Behandlung noch bei der mit Jodwasserstoffsäure aufgefunden worden, also von einer Bestätigung derselben durch Analyse ist nicht die Rede, nur eine Farbenreaktion wird als charakteristisch für das noch zu isolirende Dioxystrychnin von Hrn. Shenstone angegeben.

Berücksichtige ich die hohen Temperaturen (bis 180°), die Hr. Shenstone bei seinen Versuchen mit Salzsäure angewendet hat, so scheint mir es doch sehr bedenklich, ohne Weiteres für wahrscheinlich anzunehmen, dass sämtliches abgespaltene Methyl als Oxymethyl im Brucin vorhanden ist, ja es spricht sogar gegen die Erfahrung. Bei meinen Orientierungsversuchen habe ich ebenfalls so hohe Temperaturen wie Hr. Shenstone angewendet, habe bedeutende Methylabspaltung auf diese Weise erzielt, der Röhreninhalt war aber vollständig verharzt. Mit Berücksichtigung meines bei niedriger Temperatur erzielten Resultates bin ich der Ueberzeugung, dass ein Theil des bei so hoher Temperatur, bei der totale Zersetzung stattfindet, abgespaltenen Methyls nicht als Oxymethyl im Brucin gebunden anzunehmen ist.

So lange als Hr. Shenstone demnach weder durch Isolirung, noch durch Analyse, noch durch chemisches Verhalten eines Spaltungsproduktes das vermuthete Dioxystrychnin nachgewiesen hat, so lange behaupte ich, dass im Brucin nur eine Oxymethylgruppe vorhanden ist, und behaupte ferner, dass ich Hrn. Shenstone in Erledigung der Fragen: Sind im Brucin überhaupt Oxymethylgruppen vorhanden? und wieviele? zuvorgekommen bin!

Irrthümlicher Weise wohl ist in den Bericht des Hrn. Shenstone die Angabe gerathen, dass nach meiner Ueberzeugung das Brucin Monomethoxystrychnin sei. Schon eine oberflächliche Vergleichung der diesbezüglichen Formeln lehrt, dass eine solche Anschauung unmöglich ist. In meiner absichtlich kurz gehaltenen, nur positive Resultate enthaltenden Mittheilung ist die Frage, in welcher Beziehung steht das Brucin zum Strychnin, gar nicht berührt worden, weil ich nach meinen Resultaten darüber weder ein Urtheil abgeben, noch eine Vermuthung aufstellen kann. Insofern ist auch das Wort Monomethoxystrychnin in meiner Mittheilung nirgends gebraucht worden.

Kiel, im Januar 1885.

46. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Orthonitranilinsulfosäure und über eine neue Darstellungsmethode des Orthonitranilins.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vergangenen Jahre machten wir der Gesellschaft Mittheilung über die Acetylderivate einiger Amidosulfosäuren, welch' Erstere wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Salze dieser Sulfosäuren erhielten.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Acetylderivate aromatischer Amine sich in Nitrokörper überführen lassen, veranlasste uns, eine Nitrirung der erwähnten Sulfosäuren zu versuchen.

Das Studium der acetylrirten Sulfanilsäure ist in dieser Richtung namentlich deshalb von Interesse, weil hier die Parastelle, welche gewöhnlich bei der Nitrirung zunächst in Angriff genommen wird, durch die Sulfogruppe besetzt ist. Die Nitrogruppe muss hier, falls sie nicht die letztere verdrängt, in die Ortho- oder in die Metastellung zur Amidogruppe treten. Den vorliegenden Analogien zufolge war Orthostellung die wahrscheinlichste.

Für die Nitrirung wurde das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure in etwa 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, und in die gut gekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure (welche zuvor mit etwas Schwefelsäure gemischt war) eingetragen.

Es ist nicht nothwendig das Natronsalz in reinem Zustande darzustellen! In den meisten Fällen benutzten wir das direkte Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf sulfanilsaures Natron.