

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. 9, Heft 6.
 1724. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.
 1725. Stadler, Otto. Zur Kenntniss der Mercaptane. Nitrirung des Thiophens. Inaug.-Diss. Zürich 1885.
 1726. Jörgensen, S. M. Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.
 1727. Froehlich, Emanuel. Ueber die Benzoylirung aromatischer Phtalimide, insbesondere des Phtalpseudocumids. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
 1728. Peine, Georg. Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
 1729. Flückiger, F. A. Zur Prüfung des Rosenöles.
 1730. Hess, Wilhelm. Ueber das β -Lacton der Isopropylnitrophenylmilchsäure. Inaug.-Diss. München 1884.
 1731. Geigy, Rudolf. Ueber einige Derivate des Pyridins. Inaug.-Diss. München 1885.
 1732. Löw, Wilhelm. Ueber Terephtalaldehyd. Inaug.-Diss. Erlangen. München 1885.
 1733. Czyrniański, Emil. Chemisch-physische Theorie aus der Anziehung und Rotation der Uratome abgeleitet. Krakau 1885.
 501. v. Richter, V. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 4. Aufl. Bonn 1885.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

154. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

(Eingegangen am 9. März.)

Meiner Mittheilung im Heft 18 vorigen Jahres S. 2849 über die Oxydation des Brucins vermittelt Chromsäure und Schwefelsäure möchte ich zur Vervollständigung noch Folgendes hinzufügen.

Zur Isolirung des Oxydationsproduktes wurde das bereits beschriebene Platindoppelsalz vermittelt Schwefelwasserstoff zersetzt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit frisch gefälltem Silberoxyd entchlort und dieselbe, nach Abscheidung des gelösten Silbers als Schwefelsilber, bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingeeengt. Aus dieser concentrirten Flüssigkeit schieden sich allmählich prächtige, messbare Kry-

stalle aus, die einen starken Glasglanz zeigten. An der Luft bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verwitterten diese Krystalle nicht, dagegen bei 105° C. getrocknet wurden sie porzellanartig und gaben, ohne zu zerfallen, leicht 2 Moleküle Krystallwasser ab.

Gefunden	Berechnet
10.63	10.65 pCt.

Die Elementaranalyse der isolirten Substanz lieferte Zahlen, welche mit den bei der Verbrennung des Platindoppelsalzes erhaltenen in Uebereinstimmung stehen, und die empirische Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$ ¹⁾ als richtig hinstellen.

Der Uebersicht halber führe ich noch einmal das bei der Verbrennung des Platindoppelsalzes erhaltene Resultat hier wieder mit an.

1) Analyse des isolirten Oxydationsproductes.

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$
C 63.68	63.57 pCt.
H 6.38	5.96 >
N 9.34	9.27 >

2) Analyse des Platindoppelsalzes.

Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{18}N_2O_4HCl)_2PtCl_4$
C 37.73	37.90 pCt.
H 4.17	3.75 >

Als Procentgehalt an Platin.

Gefunden	Berechnet
19.25	19.18 pCt.

Die reine Substanz schmilzt bei 263—264° unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure. Dieser Umstand, ausserdem die schwach saure Reaktion (der Geschmack ist ein intensiv salziger) des Körpers und die Fähigkeit in Wasser gelöst mit kohlen-saurem Silber digerirt eine Verbindung einzugehen, die beim Eindampfen gelatinirt, haben mich veranlasst, dieses Oxydationsproduct als Säure anzusprechen. Bis jetzt ist es mir leider trotz mancher Versuche nicht gelungen, Verbindungen mit Basen darzustellen, die als Salze aufgefasst werden können. Merkwürdiger Weise verliert das Oxydationsproduct durch die Aufnahme des gefundenen niedrigen Procentgehaltes einer Base sofort die Eigenschaft, schön zu krystallisiren, und erstarrt selbst bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels zu einer glasartigen Masse.

In der Hoffnung, durch die Bildung eines Esters den Säurecharakter nachweisen zu können, leitete ich in absoluten Alkohol, worin die Substanz fein vertheilt war, einen lebhaften Strom Salzsäuregas ein. Die Substanz löste sich allmählich auf und nach beendigter Operation

¹⁾ Irrthümlich ist in der vorigen Mittheilung als empirische Formel $C_{16}H_{20}N_2O_4$ angegeben.

schieden sich beim Verdampfen des Alkohols feine, leicht zerfliessliche Nadeln aus, die sich als das salzsaure Salz der ursprünglichen Substanz ergaben.

Nachdem auch dieser Versuch gescheitert war, bestand mein weiteres Bemühen darin, den Körper zu isoliren, der nach der Kohlensäure-Abspaltung zurückbleibt. Zu diesem Zwecke erhitzte ich das Oxydationsprodukt im Oelbade etwas über den Schmelzpunkt. Nach beendigter Kohlensäure-Entwicklung verblieb ein schwach aromatisches hellbraunes, basisch reagirendes Harz, welches beim stärkeren Erhitzen einen Geruch nach Collidin entwickelte. Das Harz in Salzsäure gelöst, behandelte ich mit Platinchlorid und hoffte, durch fractionirtes Fällen mein Ziel zu erreichen. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen auf diese Weise den gewünschten Körper zu isoliren, ebensowenig beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Letzter Versuch war allerdings insofern nicht ganz ohne Interesse als er einigen Aufschluss gab über die durch die Oxydation zerstörte Gruppe. Ich erhitzte anfangs das Oxydationsprodukt mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bis zu der Temperatur, die ich angewendet hatte, um die Oxymethylgruppe im Brucin nachzuweisen. Nach dem Erkalten des Rohrs war kein Druck wahrnehmbar, dagegen entwich beim Oeffnen des Rohres reichlich Chlormethyl, sobald das Erhitzen bis zu 180° fortgesetzt war. Erwäge ich, dass bei der Behandlung des Oxydationsproduktes mit Essigsäureanhydrid keine Einwirkung stattfand, so ist wohl mit aller Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass in der zerstörten Gruppe ein Oxymethyl vorhanden ist.

Schliesslich möchte ich noch in Betreff der aus dem Jodmethylbrucin durch Entjoden mit frisch gefälltem Silberoxyd erhaltenen freien Ammoniumbase mittheilen, dass ich die bis jetzt in der Litteratur vertretene Angabe, dass sie sich leicht zersetze und nicht zu erhalten sei, nicht bestätigen kann. Nach dem Eindampfen bis zur Syrupskonsistenz wurde mit verdünntem Alkohol aufgenommen und durch partielles Fällen die freie Ammoniumbase in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die an der Luft rasch Kohlensäure absorbiren. Rasch getrocknet schmolzen die Krystalle bei $250-251^{\circ}$.

Die Untersuchung in Betreff des Oxydationsproduktes wird fortgesetzt.

Kiel, im März 1885. Neues chemisches Institut.
