

Aether regeneriren kann, indem dieselben durch Lösen der Natriumsalze in Wasser bereits verseift werden. Die aus den oben beschriebenen Natriumverbindungen gewonnene Säure ist in Aether und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in langen, schmalen, anisotropen Prismen, welche bei 130° schmelzen. Das Baryumsalz krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln. Das Silbersalz bildet einen dichten, weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung keinen Zweifel darüber liess, dass in einem Molekül der Säure zwei Wasserstoffatome durch einwerthige Metalle ersetzt werden können. Die Säure verbreitet wie ihre Aether beim Verbrennen Hyacinthengeruch.

Mit Untersuchungen über die Producte, welche durch Einwirkung anderer Aldehyde auf Diazoessigäther entstehen, sind wir beschäftigt.

475. E. Buchner und Th. Curtius: Ueber die Einwirkung von Diazoessigäther auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Vorläufige Mittheilung aus d. chem. Labor. d. kgl. Academie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Einer früheren Vermuthung des einen von uns entgegen, dass Kohlenwasserstoffe sich gegen Diazoessigäther indifferent verhalten¹⁾, haben wir gefunden, dass Benzol, Toluol, Xylol unter Entbindung von Stickstoff mit Diazoessigäther durch anhaltendes Kochen in Reaction treten, wenn man einen hinreichenden Ueberschuss des betreffenden Kohlenwasserstoffes anwendet. Ist das letztere nicht der Fall, so wirken diese Kohlenwasserstoffe nahezu nur wie ein indifferentes Medium, indem die Diazoverbindung, wie der eine von uns früher schon mitgetheilt hat²⁾, in Azinbernsteinsäureäther und Stickstoff zerfällt. Kocht man dagegen Diazoessigäther z. B. mit der 4 fachen Menge Toluol, so wird neben Azinbernsteinsäureäther eine nicht unbeträchtliche Menge (gegen 20 pCt. der angewandten Diazoverbindung) eines neuen Aethers gebildet, welcher der Vereinigung des Essigsäurerestes (CHCOOR)¹⁾ mit dem Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Verhält sich vollends die Menge des Kohlenwasserstoffes zu der des Diazoäthers wie

¹⁾ Diese Berichte XVII, 956.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1302.

250:1, so bilden sich nur mehr Spuren von Azinbernsteinsäureäther, so dass man auf diese Weise den Stickstoffgehalt der Diazoverbindung ebenso annähernd wie durch Säuren bestimmen kann.

| Diazoessigsäure-methyläther | Berechnet für $\text{CHN}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ | Gefunden |
|--------------------------------------|--|--------------|
| Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht | 28.00 pCt. N | 26.99 pCt. N |
| Mit Xylol gekocht | 28.00 » N | 26.50 » N |

Toluol und Diazoessigäther. 40 g Diazoessigsäureäthyläther und 160 g Toluol wurden am Rückflusskühler so lange zusammen gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwich. Die Gasentwicklung dauerte 39 Stunden. Ueberschüssiges Toluol wurde abdestillirt, und mit Wasserdämpfen ein stark riechendes Oel übergetrieben, während aller Azinbernsteinsäureäther zurückblieb. Das Destillat wurde in ätherischer Lösung mit Natronlauge und Wasser geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Die ganze Menge ging bis auf einen geringen Rückstand zwischen 235 und 245° über. Der stickstofffreie Körper verbrannte nur durch anhaltendes Glühen im Sauerstoffstrome vollkommen.

| Ber. f. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 74.16 | 74.18 | 73.91 pCt. |
| H | 7.86 | 7.77 | 7.78 » |

Dichte (im Diphenylamindampf nach V. Meyer):

| Ber. f. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ | Gefunden |
|--|----------|
| 6.167 | 5.915 |

Der Körper ist also durch Vereinigung eines Moleküls Diazoessigäther mit einem Molekül Toluol unter Verlust des Stickstoffs nach der Gleichung:



entstanden.

Die Verbindung reagirt neutral; ihr Siedepunkt liegt bei 725.5 mm zwischen 238 und 239°. Durch Kochen mit Alkalien wird sie unter Abspaltung von Alkohol verseift und eine ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtige Säure gewonnen, welche bei 720 mm zwischen 268 und 275° nahezu unzersetzt überdestillirt. Dieselbe bildet ein farbloses, dickes Oel, welches bei -5° nicht krystallinisch wird, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser schwer löslich. Ihr Silbersalz bildet einen weissen, schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Die Constitution dieser Verbindung ist noch ganz unaufgeklärt.

o-Xylol wirkte ähnlich wie Toluol auf Diazoessigäther ein. Der angenehm riechende Aether siedet bei 725 mm zwischen 254—257°. Nach den Analysen enthält der Körper ein Methylen mehr als die aus Toluol erhaltene Verbindung.

4 g reines Benzol mit 2 g Diazoessigäther 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt wirkten ebenfalls unter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Die physikalischen Eigenschaften des hierbei entstandenen Aethers und der zugehörigen Säure sind denjenigen der aus Toluol und *o*-Xylol erhaltenen Producte sehr ähnlich. Die mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigte Säure roch ähnlich wie Benzoësäure, könnte aber auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden. Bei 130° wirkte Benzol auf Diazoessigäther im geschlossenen Rohre noch nicht ein; ebenso wenig Toluol, welch' letzteres erst gegen 160° dieselbe Verbindung erzeugte, die man durch längeres Kochen im offenen Kolben, wie oben angegeben wurde, leicht erhalten kann. —

Wir sind mit der genaueren Untersuchung dieser Körper beschäftigt. —

476. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der Chinaalkaloïde. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. August.)

In unsern frühern Mittheilungen haben wir gezeigt, dass die wichtigsten Chinaalkaloïde, das Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ und sein Isomeres, das Chinidin oder Conchinin und ferner das Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ und das isomere Cinchonidin bei gelindem Erwärmen ihrer getrockneten salzsauren Salze mit Fünffach-Chlorphosphor und mit Phosphoroxychlorid oder mit Chloroform¹⁾ in die 4 Chloride $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und $C_{19}H_{21}N_2Cl$ übergehen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali lässt sich jedes dieser beiden Paare isomerer Chloride in eine und dieselbe Base überführen, das Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ beziehungsweise das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. Erwärmt man dann diese beiden letzteren Basen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) im ge-

¹⁾ Auch zur Darstellung des Cinchoninchlorids haben wir uns jetzt mit Vortheil des Chloroforms statt des früher angewandten Phosphoroxychlorids bedient.