

1832. Kreuzler, U. Ueber eine Methode zur Beobachtung der Assimilation und Athmung der Pflanzen und über einige diese Vorgänge beeinflussende Momente.
1569. Errera, Léo. Sur l'existence du glycogène dans la levure de bière.
1570. Widman, Oskar. Studien in der Cuminreihe.
149. Scheibler, C. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie. XIV. Bd. 1885.

Der Vorsitzende:                      Der Schriftführer:  
 A. W. Hofmann.                      A. Pinner.

## Mittheilungen.

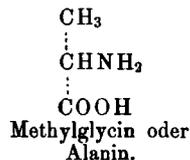
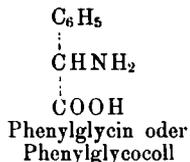
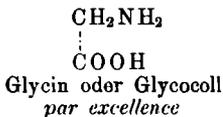
### 1. J. Plöchl: Ueber Orthonitroglycine <sup>1)</sup> und ihre Reductionsproducte.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die der Amidoessigsäure entsprechende Verbindung der aromatischen Reihe, nämlich die Anilidoessigsäure, auch Phenylglycin oder Phenylglycocoll genannt, entsteht mit nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man 1 Molekül Monochloressigsäure mit 2 Molekülen Anilin in wässriger Lösung einige Zeit erhitzt. In ähnlicher Weise reagiren andere primäre aromatische Basen mit Chloressigsäure, z. B. die Toluidine u. s. w.

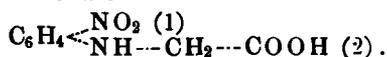
Die ungemein schwach basischen Nitroderivate des Anilins und seiner Homologen geben nun mit Chloressigsäure in wässriger wie

<sup>1)</sup> Ich bediene mich der Kürze halber dieser einmal gebräuchlichen Bezeichnungsweise, wiewohl ich deren Uncorrectheit nicht verkenne. Man versteht nämlich unter dem allgemeinen Namen »Glycine« strenge genommen nur die  $\alpha$ -Amidosäuren der fetten wie aromatischen Reihe, d. i. solche Verbindungen, in denen die Amidogruppe intact bleibt und die Substitution nur für Wasserstoffatome statthat, die an Kohlenstoffatomen sitzen, z. B.:



alkoholischer Lösung gekocht kaum Spuren der betreffenden Nitroglycine, wohl aber setzen sie sich, in wässriger Lösung sowohl wie im trockenen Zustande mit der reactionsfähigeren Bromessigsäure erhitzt, in die entsprechenden sogenannten Glycine um.

*o*-Nitrophenylglycin (Nitranylidoessigsäure),



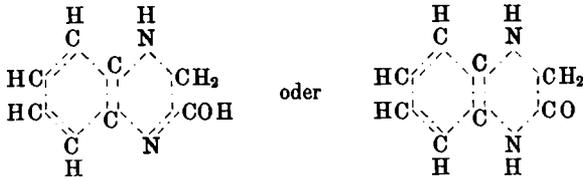
Diese schön krystallisirte Verbindung kann leicht durch Erhitzen von ungefähr gleichen Gewichtstheilen *o*-Nitranyl und Bromessigsäure in wässriger Lösung erhalten werden. Am zweckmässigsten stellt man sie aber dar, indem man beide Substanzen im Oelbade etwa eine Stunde einer Temperatur von 120—130° aussetzt. Die anfangs klare Schmelze wird bald von Krystallen des gebildeten Nitrophenylglycins durchsetzt; wenn sich diese anscheinend nicht mehr vermehren, zieht man die Nitranylidoessigsäure mit verdünntem Ammoniak aus, während unverändertes Nitranyl zurückbleibt. Aus der klaren, rothbraun gefärbten, ammoniakalischen Lösung fällt Mineralsäure das Nitroglycin als gelben, krystallinischen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin es sich leicht löst, wird es in derben, prismatischen Krystallen von dunkelrother Farbe erhalten. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
C	48.67	48.98 pCt.
H	4.21	4.08 »
N	14.32	14.28 »

Das reine Nitrophenylglycin schmilzt bei 192—193° unter lebhafter Zersetzung, ist wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. 50procentige Essigsäure löst dasselbe in der Hitze fast ebenso leicht wie Alkohol und lässt es in der Kälte wieder ausfallen. Aether nimmt die Verbindung nur in sehr geringer Menge auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht gelöst, beim Verdünnen scheidet es sich wieder unverändert ab.

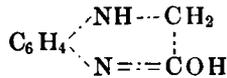
Das Nitrophenylglycin hat den biceptischen Charakter des Phenylglycins durch den Eintritt der Nitrogruppe völlig eingebüsst; es besitzt prononcirt saure Eigenschaften und bildet mit Basen schön krystallisirte Salze. Das sehr beständige Ammoniaksalz erhielt ich in prachtvoll glänzenden, gelbrothen, flachen Prismen.

## Oxydihydrochinoxalin,



Es schien mir einiges Interesse zu bieten, das *o*-Nitrophenylglycin der Reduction zu unterwerfen, um zu sehen, ob das sich bildende Amidoglycin der Orthostellung sich ebenso verhält, wie die aus der *o*-Nitrohydrozimmtsäure entstehende Amidosäure, d. h. wie diese in sein inneres Anhydrid übergeht.

Sowohl das freie Nitrophenylglycin wie sein Methyläther, dieser unter gleichzeitiger Verseifung, liefern nun bei der Reduction die Anhydrobase. Ob die Anhydritificirung im Sinne der Carbostyryl- oder jenem der Hydrocarbostyrylbildung vor sich geht, vermag ich nicht zu entscheiden; indessen scheint mir, nach dem Charakter der Verbindung zu schliessen, das erstere am wahrscheinlichsten zu sein, so dass der Base die folgende Constitution zukäme:



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten, wie folgt:

Das *o*-Nitrophenylglycin wird mittelst Zinn und Salzsäure reducirt, die klare, mit Wasser verdünnte Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt und nach Entfernung des Schwefelzinns die Base sofort durch Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction ausgefällt. Auf diese Weise scheidet sich das Oxydihydrochinoxalin in sehr schönen, glänzenden, farblosen oder höchstens schwach grau aussehenden Nadeln (Prismen) zum grössten Theil aus; der in Lösung gebliebene Theil kann durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden. Die so erhaltene, lufttrockene Base schmilzt bei 93—94° und besitzt nach Analyse und Wasserbestimmung die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	57.41	57.83 pCt.
H	6.48	6.02 »
N	16.74	16.86 »

Die Substanz verliert über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser. Gefunden wurden 10.5 pCt. Wasser; für ein Molekül Wasser berechnen sich 10.8 pCt.

Die wasserfreie Base schmilzt bei ca. 130°. Gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel verhält sie sich wie folgt:

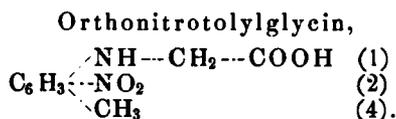
In kaltem Wasser ist sie schwer, etwas leichter in heissem löslich; in Alkohol ist sie leicht, in Aether ziemlich löslich; Benzol, Chloroform und Petroleumäther nehmen nur sehr wenig von der Verbindung auf.

In Säuren sowohl wie in ätzenden Alkalien löst sich die Anhydrobase leicht unter Salzbildung; in kohlensaurer Alkalien löst sie sich in der Hitze leicht und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Die sauren Lösungen färben sich alsbald an der Luft roth bis rothbraun und scheiden einen amorphaussehenden, rothen Körper ab; auch die alkalischen Lösungen verändern sehr bald ihre Farbe, indem sie offenbar durch Sauerstoffaufnahme in ein schmutziges Braun übergehen.

Die Kaliumverbindung der Base ist sehr leicht löslich in Wasser und überschüssiger Kalilauge, während die Natriumverbindung in Wasser ebenfalls leicht, in überschüssiger Natronlauge aber sehr schwer löslich ist und sich in Form kleiner Blättchen ausscheidet.

Durch öfteres Umkrystallisiren und längere Berührung mit feuchter Luft verändert die Anhydrobase sowohl ihr äusseres Ansehen wie ihre Eigenschaften; sie verwandelt sich in eine viel höher schmelzende, in etwas derberen Prismen krystallisirende Verbindung, die jedoch noch dasselbe Verhalten gegen Säuren und Alkalien zeigt, wie ihre Muttersubstanz.



Das zur Darstellung dieses Nitrotolyglycins erforderliche Nitrotoluidin von der Stellung 1. 2. 4. wurde nach der Methode von Nöling (diese Berichte XVII, 264) bereitet.

Die Ueberführung des Nitrotoluidins in das entsprechende Glycin geschah ganz in derselben Weise, wie beim Nitroanilin angegeben. Das Nitrotolyglycin von der angegebenen Stellung schmilzt bei 189 bis 190° unter stürmischer Zersetzung. Es löst sich wie das Nitrophenylglycin, dem es in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, sehr wenig in kaltem Wasser und Aether. Von heissem Alkohol wie heisser Essigsäure wird es in grösserer Menge aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten daraus in rothbraunen, weniger gut ausgebildeten, prismatischen Kryställchen. Es besitzt wie das Nitrophenylglycin ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Basen gut krystallisirte Salze.

Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Präparats ergab nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.7	51.42 pCt.
H	4.89	4.76 »
N	13.02	13.33 »

### Oxydihydrotoluchinoxalin.

Das *o*-Nitrotolylglycin geht bei der Reduction der Nitrogruppe durch die gewöhnlichen Reductionsmittel ebenso spontan in die Anhydrobase über wie das *o*-Nitrophenylglycin. Nach Abscheidung des Zinns und Concentrirung der sauren Lösung durch Eindampfen kann die Base ebenso durch Fällen mit kohlen-saurem Natron gewonnen werden.

Was die Eigenschaften dieser Base anlangt, so gleichen sie völlig denen der im Vorstehenden beschriebenen. Sie ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether; Säuren und ätzende Alkalien lösen sie leicht unter Salz-bildung. Das salzsaure Salz dissociirt in starker Verdünnung. Natronlauge im Ueberschuss erzeugt eine schwer lösliche, in Blättchen sich abscheidende Natrium-verbinding. Die sauren Lösungen der Base setzen beim Eindampfen oder beim Stehen an der Luft einen rothen Körper ab. Den Schmelzpunkt der Base fand ich stets sehr hoch bei ca. 265°.

Hinsberg <sup>1)</sup>, der denselben Körper kürzlich auf anderem Wege erhalten hat, giebt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 124°, an. Durch wiederholte Darstellungen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, ein Präparat von ähnlichem Schmelzpunkt zu erhalten, so dass man beinahe versucht wäre, trotz der grossen Uebereinstimmung aller übrigen Eigenschaften die beiden Körper für nicht identisch zu erklären.

Die analytischen Befunde der über Schwefelsäure getrockneten Substanz sind die folgenden:

	Gefunden	Berechnet
C	66.29	66.66 pCt.
H	6.67	6.17 »
N	17.41	17.2 »

Bezüglich der Constitutionsfrage dieser Base mag dasselbe gelten, was oben für das Oxydihydrochinoxalin gesagt wurde, d. h. es muss vorderhand unentschieden bleiben, ob dem Körper die Lactam- oder Lactimformel zukommt. Hinsberg lässt diese Frage gleichfalls offen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2870.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass hiermit ein allgemeinerer Weg angezeigt sein dürfte, aus Orthonitroglycinen derartige Anhydroverbindungen oder Chinoxalinderivate darzustellen.

München, den 6. Januar 1886.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

## 2. S. Lustig: Beiträge zur Kenntniss des Carvacrols und seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]  
(Eingegangen am 11. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Carvacrol, Oxycymol, findet sich fertig gebildet im ätherischen Oel von *Satureja hortensis* L. bis zu 30 pCt., ausserdem kommt es reichlich bis zu 80 pCt. in *Origanum*oelen vor, welche unter dem Namen Spanisch-Hopfenöl oder Cretisch-Dastenöl in den Handel gelangen. In geringer Menge ist es zugleich mit dem isomeren Thymol im Oel von *Thymus Serpyllum* enthalten<sup>1)</sup>.

Die Geschichte seiner Entdeckung und Darstellung aus dem Kümmelöl und Campher, sowie die betreffende Literatur ist in den Arbeiten von Kekulé und Fleischer<sup>2)</sup> und von Flückiger<sup>3)</sup> eingehend behandelt, so dass es erübrigt, sie hier aufs Neue zu reproduciren. Den Arbeiten von Kekulé verdanken wir die Klarlegung des chemischen Verhaltens und der Structur des Carvacrols, sowie die Kenntniss einer Anzahl Derivate. Jacobsen<sup>4)</sup> erhielt dann durch Schmelzen des Carvacrols mit Kaliumhydroxyd Oxyterephthalsäure und Isooxycuminsäure.

Immerhin war nur eine kleine Anzahl von Derivaten des Carvacrols bekannt, die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes versprach daher noch eine lohnende Ausbeute.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Carvacrol wurde theils aus reinem Carvol, theils aus einem Gemisch von Carvol und Kümmelöl, theils direct aus dem Kümmelöl durch Einwirkung von glasiger Phosphorsäure dargestellt. Bei Anwendung von reinem Carvol war die

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1879, 215, 1, und diese Berichte XV, 816.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 934 u. 1037.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 468.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XI, 1058.