

## 74. F. Anderlini: Ueber einige Derivate des Cantharidins.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Das Cantharidin ist bis jetzt nur wenig untersucht worden, und trotz der wichtigen Resultate, welche die Arbeiten von Piccard und Homolka zu Tage gefördert haben, ist die Constitution dieses interessanten Körpers noch nicht vollkommen klar gestellt. Da seit der letzten Veröffentlichung des Herrn Homolka bereits vier Jahre verflossen sind, ohne dass er weitere Mittheilungen über Cantharidin gebracht hätte, so habe ich geglaubt, mich dieses Untersuchungsgebietes bemächtigen zu dürfen. Im Nachstehenden erlaube ich mir daher, der Gesellschaft über die bisherigen Ergebnisse meiner Untersuchungen zu berichten und die Bitte auszusprechen, mir dieses Arbeitsfeld auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Ueber die vielen Versuche, die ich mit dem Cantharidin angestellt habe, um Oxydationsproducte desselben zu erhalten, will ich hier nur anführen, dass es durch lange fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure gelingt, das Cantharidin anzugreifen, dass es mir aber bis jetzt nicht möglich gewesen ist, die Reactionsproducte von dem unangegriffenen Cantharidin zu trennen.

Nach den Versuchen von B. Homolka<sup>1)</sup> war es vorauszusehen, dass das Cantharidin sich auch mit Phenylhydrazin verbinden würde; in der That entsteht mit Leichtigkeit ein dem Cantharidoxim entsprechendes Hydrizon; es bildet sich jedoch dabei eine zweite stickstoffreichere Verbindung, deren Constitution ich vor der Hand noch nicht bestimmt habe.

Erhitzt man 1 Theil Cantharidin mit 4 Theilen Phenylhydrazin und 2 Theilen 50 procentiger Essigsäure im Oelbade auf 135—140°, so erfolgt eine wahrnehmbare Reaction, die sich durch Abscheidung einer wässrigen Flüssigkeit zu erkennen giebt. Nach zweistündigem Erhitzen wird die erstarrte Masse zwischen Fliesspapier gepresst und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege lassen sich zwei Körper von verschiedener Löslichkeit von einander trennen. Die zuletzt aus den Benzollösungen sich ausscheidende Verbindung ist das Cantharidphenylhydrazon. Zu seiner vollständigen Reinigung wird es noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 237—238°.

Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse festgestellt:

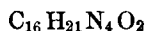
	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$
C	67.06	67.13	—	67.13 pCt.
H	6.64	6.41	—	6.33 »
N	—	—	9.74	9.79 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1082.

Das Hydrazon ( $C_{10}H_{12}O_3 \cdot C_6H_5N_2H$ ) ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Benzol, aber leicht in Aceton. Aus dem Letzteren scheidet es sich bei langsamer Verdunstung in grösseren rhombischen Krystallen aus.

Die zweite Hydrazinverbindung schmilzt, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol und verdünntem Weingeist, bei  $130-131^\circ$ . Sie bildet farblose, in siedendem Wasser und Alkohol leichtlösliche Krystalle, die sublimirbar sind.

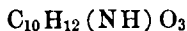
Der neue Körper besitzt eine der Formel:



entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{21}N_4O_2$
C	63.87	63.43	63.78 pCt.
H	6.98	6.43	6.97 »
N	18.87	18.59	18.60 »

Erhitzt man das Cantharidin mit 10 Theilen einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung in Röhren auf  $180^\circ$ , durch 7 bis 8 Stunden, so erhält man durch Eindampfen der entstandenen farblosen Lösung kleine Prismen, die nach einigem Krystallisiren aus verdünntem Weingeist analysenrein sind. Der neue Körper schmilzt bei  $200-201^\circ$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel:



übereinstimmen.

	Gefunden			Ber. für $C_{10}H_{13}NO_3$
C	61.64	61.46	61.53	61.53 pCt.
H	6.96	7.03	6.73	6.66 »
N	—	—	7.22	7.17 »

Der neue Körper ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, wenig dagegen in der Kälte. Er löst sich auch in starken Säuren. Wie man aus seiner Zusammensetzung ersieht, enthält derselbe eine Imidgruppe an der Stelle eines der vier Cantharidinsauerstoffatome.

Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, über die hier kurz mitgetheilten Versuche Näheres und Weiteres berichten zu können.

Padua. Istituto Chimico. Februar 1890.