

in Schwefelammon, vorausgesetzt, dass dieselbe keinen Ueberschuss an Ammoniak enthält, durch Ammonnitrat schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen zersetzt wird.

Schliesslich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die ausgesprochene Vermuthung¹⁾, »ammoniakalisches Quecksilbercyanid setze sich mit natürlich vorkommenden Sulfiden, wie z. B. Kupferkies, beim Eindampfen analog um«, sich in jeder Hinsicht bestätigt hat. Nicht nur wird das grünlich schillernde Pulver von feinerriebenem Kupferkies beim Eindampfen mit ammoniakalischem Quecksilbercyanid schwarz, sondern der Eindampfungsrückstand löst sich auch nach dem Verglühen und darauffolgenden Erwärmen mit Salzsäure vollständig auf. Die beschriebene Operation ist in kurzer Zeit ausführbar, wogegen die gebräuchliche Vorschrift zur Oxydation des Kupferkieses mit rauchender Salzsäure resp. chloresurem Kalium und Salzsäure mehrere Tage in Anspruch nimmt²⁾.

Bern, Universitätslaboratorium, Juni 1894.

314. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber das Maclurin und Phloretin.

(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In unserer letzten Mittheilung³⁾ über die Constitution des Cotoïns zeigten wir, dass dieser Körper, der als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen ist, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsurem Natron ausser dem erwarteten Diacetylderivat in geringer Menge eine Verbindung liefert, welche die Zusammensetzung des Diacetylcotoïns weniger eine Molekel Wasser aufweist.



Diese letztere Verbindung ist nun, wie wir gezeigt haben, nichts anderes als ein Condensationsproduct des Cotoïns mit der Essigsäure

¹⁾ Diese Berichte 27, 238.

²⁾ Eine genauere Prüfung der diesbezüglichen Verhältnisse hat ferner ergeben, dass der gleiche Zweck der Aufschliessung von Kupferkies erreicht wird durch einfaches Rösten des möglichst fein gepulverten Minerals, wenn man letztere Operation vorsichtig in einem Porzellantiegel vornimmt. Das beim Rösten hinterbleibende Kupfer- resp. Eisenoxyd löst sich leicht in warmer concentrirter Salzsäure, so dass diese Lösung direct zur quantitativen Bestimmung beider Metalle benutzt werden kann.

³⁾ Diese Berichte 27, 409.

und als Acetat des Monomethyl-*m*-dioxy- β -Phenylcumarins aufzufassen.

Wir haben nun gefunden, dass auch das Maclurin und Phloretin mit Essigsäureanhydrid analoge Verbindungen wie die aus dem Cotoïn erhaltenen, und zwar in ungleich besserer Ausbeute, liefern, und sind der Meinung, dass diesen Körpern eine der aus dem Cotoïn erhaltenen neuen Verbindung ähnliche Constitution zukomme.

Maclurin.

Das von der Firma E. Merk in Darmstadt uns in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellte Rohproduct reinigten wir auf folgende Weise: Die ätherische Lösung, die von einem geringen, in der Kälte unlöslichen Rückstand durch Filtration getrennt worden war, wurde zunächst einige Zeit mit Thierkohle geschüttelt. Die leidlich entfärbte Lösung hinterliess nach Entfernen des Aethers einen gelben, fein krystallinischen Rückstand, der zunächst einige Male aus 50procentiger Essigsäure und zum Schluss einmal aus Wasser umkrystallisirt wurde. So erhielten wir ein fein krystallinisches, gelbes Pulver, welches die von Hlasiwetz und Pfaundler¹⁾ angegebene Zusammensetzung, die später von Benedikt²⁾ bestätigt wurde, besitzt.

Der im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Körper enthält noch eine Molekel Krystallwasser; die mit dem so vorbereiteten Material ausgeführte Analyse bestätigte die Formel $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$.

Procente: C 55.71, H 4.28.

Gef. » » 55.92, 55.69, » 4.18, 4.11.

Beim Trocknen bei 130—140° verliert das Maclurin das Krystallwasser:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$.

Procente: H_2O 6.43.

Gef. » » 5.79.

und lieferte uns das wasserfreie Product bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_6$.

Procente: C 59.54, H 3.81.

Gef. » » 59.53, » 3.89.

Die Formel $\text{>}C_{13}H_{10}O_6\text{<}$ konnten wir ferner noch durch eine Moleculargewichtsbestimmung in Eisessiglösung bestätigen.

Moleculargewicht: Ber. 262, gef. 267.

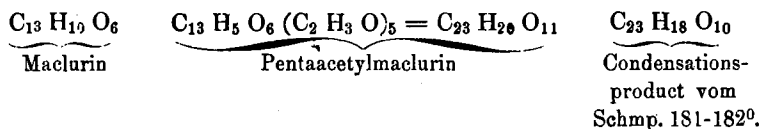
Die von Hlasiwetz aufgestellte Formel fanden wir also völlig bestätigt. Hlasiwetz fasst nun das Maclurin als eine Art Aether

¹⁾ Ann. d. Chem. 127, 352.

²⁾ Ann. d. Chem. 185, 117.

des Phloroglucins mit der Protocatechusäure auf und diese Deutung der Constitution des Maclurins, glauben wir, ist bis heute allgemein angenommen. Obwohl es uns nicht möglich war, aus dem Maclurin weder mit Hilfe von Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin wohl ausgesprochene Verbindungen zu erhalten, so neigen wir doch zur Annahme, das Maclurin habe aller Wahrscheinlichkeit nach eine dem Cotoïn analoge Constitution, das heisst, es sei als Ketonverbindung aufzufassen. Wie bekannt, wurde eine ähnliche Auffassung schon von Etti¹⁾ für die Eichengerbsäure aus der Stieleiche ausgesprochen. In dieser unserer Annahme werden wir durch die Thatsache bekräftigt, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron das Maclurin eine Verbindung liefert, die völlig dem neben dem wahren Diacetat aus dem Cotoïn in geringer Menge entstehenden Körper entspricht.

Das Cotoïn $\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O}_4$ liefert, wie wir jüngst zeigten²⁾, ein Condensationsproduct, dem folgende empirische Formel zukommt: $\text{C}_{18} \text{H}_{14} \text{O}_5$. Das Maclurin verhält sich in analoger Weise, denn es liefert eine Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Pentaacetylmaclurins weniger einer Molekel Wasser aufweist:



Hlasiwetz und Pfaundler³⁾ erhielten aus dem Maclurin ein öliges Acetat, sie wandten indessen Acetylchlorid an; uns gelang es jedoch, bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von essigsaurem Natron ein krystallinisches, bei 181—182^o schmelzendes Product zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochten wir eine Lösung von 10 g Maclurin in 60 g Essigsäureanhydrid, die mit 50 g entwässertem essigsaurem Natron versetzt worden war, am Rückflussskühler im Oelbad während ca. 5 Stunden. Nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids durch Destillation im Vacuum wurde der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt. Die so bleibende braunschwarze Masse giebt beim Digeriren mit wenig kaltem Alkohol an letzteren ein dunkel gefärbtes, dickes Oel ab, während ein graues krystallinisches Pulver zurückbleibt, das, aus genügenden Mengen heissen Alkohols krystallisirt, weisse, bei 181—182^o schmelzende Nadeln liefert. Dieselben besitzen die Zusammensetzung $\text{C}_{23} \text{H}_{18} \text{O}_{10}$.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 10, 647. ²⁾ l. c.

³⁾ Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 3, 435.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{18}O_{10}$.

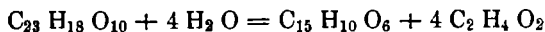
Procente: C 60.79, H 3.96.

Gef. » » 60.71. » 3.99.

Aus 10 g Maclurin erhielten wir 6 g dieser neuen Verbindung; das in kaltem Alkohol, wie wir oben erwähnten, sich lösende, dunkel gefärbte Oel gelang uns nicht weiter zu reinigen.

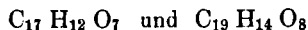
Durch Alkalien lässt sich der bei 181—182° schmelzende Körper leicht verseifen, indessen die hierbei entstehenden Producte sind in der alkalischen Lösung, auch selbst wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet, so veränderlich, dass wir uns vergeblich bemühten, dieselben zu fassen. Wir versuchten daher die Verseifung mit Jodwasserstoffsäure, welche Methode uns seiner Zeit bei Untersuchung des aus dem Cotoïn erhaltenen Condensationsproducte gute Resultate ergeben hatte. Es scheint nun aber, als ob bei dem aus dem Maclurin erhaltenen Acetylproduct die völlige Verseifung ungleich schwieriger von Statten gehe; setzt man aber das Erhitzen mit der Jodwasserstoffsäure zu lange fort, so bewirkt man unter starker Färbung der Lösung eine theilweise Zersetzung des entstehenden Phenols, dessen Reindarstellung, wenn man mit kleineren Mengen arbeitet, nicht gelingt.

Nach der Analogie mit dem aus dem Cotoïn erhaltenen Condensationsproduct war die Bildung eines Phenols von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ folgender Gleichung gemäss:



zu erwarten.

Unsere von dem erhaltenen Product ausgeführten Analysen gaben uns Zahlen, die zwischen den für die Formeln:



berechneten schwanken.

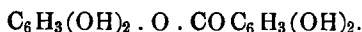
Wir kochten 4 g der Acetylverbindung mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) ungefähr 2 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad. Aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct, zu dem wir, um freies Jod zu entfernen, etwas schweflige Säure gaben, setzten sich nach längerem Stehen mehr oder weniger braun gefärbte Krystalle ab. Dieselben wurden aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich so gelbe, glänzende Blättchen ab, die, bis 270° erhitzt, noch nicht schmelzen und Krystallwasser enthalten, das sie beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren.

Den von uns so bei der Analyse von Producten verschiedener Darstellung erhaltenen Zahlen können wir somit nur einen sehr relativen Werth beimessen:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_5$:	Proc.:	C	62.93,	H	3.49.
» » $C_{17}H_{12}O_7$:	» »		62.19,	»	3.66.
» » $C_{19}H_{14}O_8$:	» »		62.62,	»	3.78.
	Gef.		» 62.15,	» 62.20,	» 61.86, 61.14 ¹⁾ .
	» »		H	3.67,	3.53, 3.69, 3.89 ¹⁾ .

Waren wir somit vorläufig noch nicht in der Lage für die Constitution des Maclurins, sowie des aus demselben erhaltenen Condensationsproductes, directe Beweise zu erbringen, so sind wir trotzdem, wie wir schon erwähnten, zu der Annahme sehr geneigt, dass ersterem eine dem Cotoïn analoge Constitution zukomme.

In jedem Falle glauben wir bewiesen zu haben, dass das Maclurin im Stande ist, unter Angabe von sechs Molekeln Wasser eine neue Verbindung zu liefern, die fünf Acetylgruppen enthält. Nimmt man aber im Maclurin eine Anhydridbindung an, so wäre im besten Falle nur die Bildung eines Tetraacetylderivats zu erwarten:



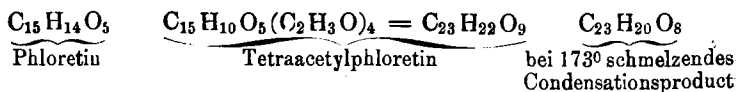
Phloretin.

Das zu unserer Untersuchung dienende Phloretin stellten wir uns nach der eleganten, von Hugo Schiff²⁾ angegebenen Methode aus dem Phloridzin dar. Um jedes Zweifels betreffs der Zusammensetzung desselben enthoben zu sein, führten wir noch eine Analyse des aus 50procentiger Essigsäure einige Male umkrystallisirten Products aus. Die hierbei erhaltenen Zahlen waren:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_5$.	Procente: C	65.69,	H	5.11.
	Gef.	» »	65.75,	» 5.29.

Hugo Schiff³⁾ beschreibt nun ein amorphes Diacetylphloretin, das er mit Hilfe von Acetylchlorid erhalten hatte. Ohne Zweifel wirkt nun Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natron ganz anders auf Phloretin ein und das von Schiff beschriebene Product ist somit durchaus verschieden von dem unserigen.

Aehnlich wie das Cotoïn und das Maclurin giebt das Phloretin bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsauerm Natron eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Tetraacetylphloretins weniger einer Molekel Wasser:



¹⁾ Das zu dieser Analyse dienende Product war durch kürzeres Kochen (etwa eine halbe Stunde) aus dem bei 181—182° schmelzenden Acetylproduct erhalten worden.

²⁾ Ann. d. Chem. 172, 357. ³⁾ Ann. d. Chem. 156, 2.

Bei der Acetylierung verfahren wir folgendermaassen: 10 g Phloretin wurden in 65 g Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung unter Zugabe von 65 g essigsauerm Natron einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wurde der Kolbeninhalt mit warmem Wasser zur Entfernung des essigsaueren Natrons wiederholt ausgelaugt und dann der bleibende Rückstand zunächst mit wenig kaltem Alkohol digerirt. Das bleibende, von der gefärbten Mutterlauge getrennte sandige Pulver wurde sodann aus grösseren Mengen Alkohols, worin es auch in der Wärme nur schwierig löslich ist, wiederholt umkrystallisirt. So erhielten wir schliesslich weisse, bei 170—171° schmelzende Nadeln. Dieselben sind indessen noch nicht völlig rein. Es entsteht nämlich bei der Acetylierung augenscheinlich noch ein anderer, in Alkohol löslicherer Körper, der somit in den ersten Mutterlaugen sich vorfindet, einen niedrigeren Schmelzpunkt (etwa 145—150°) aufweist, und dessen völlige Trennung von den zuerst erwähnten Nadeln eine sehr schwierige ist. Wir haben daher das erwähnte, bei 170—171° schmelzende Acetylproduct durch Verseifung mit Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Phenol übergeführt und aus letzterem wieder das Acetat dargestellt. Das so wiedererhaltene aus Alkohol und Essigäther krystallisirte Product schmolz bei 173° und lieferte uns bei der Analyse bessere Zahlen. Von den nachstehenden Analysen entsprechen I und II dem oben erwähnten, aus Alkohol wiederholt gereinigten, bei 170—171° schmelzenden Condensationsproduct, Analyse III hingegen dem aus dem freien Phenol regenerirten, bei 173° schmelzenden Acetat.

Analyse: Ber. für $C_{73}H_{20}O_8$.

Procente: C 65.09, H 4.76.

Gef. » 64.53, 64.50, 64.77. » 4.66, 4.78, 4.95.

Die neue Verbindung ist löslich in Aether, nur schwierig auch in heissem Alkohol, ferner löslich in Essigäther, Aceton, Benzol und Essigsäure. Beim Erkalten scheidet sie sich aus allen diesen Lösungsmitteln fast vollständig wieder ab.

Kocht man den in Rede stehenden Körper etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.), so erhält man beim Eintragen der Lösung in Wasser und nach Zugabe von etwas schwefliger Säure eine harzige Abscheidung, die jedoch nach kurzer Zeit fest wird. Das aus 50procentiger Essigsäure krystallisirte Product liefert schwach gelb gefärbte, bei 213° schmelzende Nadeln, die bei der Analyse uns Zahlen ergaben, welche mit der Formel: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$ übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_5$.

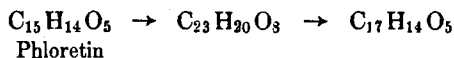
Procente: C 68.45, H 4.69.

Gef. » » 68.39, » 4.72.

Der so erhaltene Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Essigäther, unlöslich in Petroleumäther. In den Alkalien und deren kohlen-sauren Verbindungen erfolgt Lösung. In wässrig-alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natron wird, wie wir schon oben erwähnten, die bei 173° schmelzende Acetylverbindung gebildet.

Nach diesen Versuchen erscheint es somit wahrscheinlich, dass die aus dem Phloretin erhaltenen Verbindungen:



eine analoge Constitution besitzen wie die von dem Cotoïn abstammenden Condensationsproducte.

Bologna, 15. Juni 1894.

315. Martin Krüger: Ueber die Bestimmung des Stickstoffes in Nitraten, Nitro- und Nitroso-Verbindungen auf nassem Wege.

(II. Mittheilung.)

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]
(Eirgegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Bei stickstoffhaltigen Körpern, in deren Molekül die Stickstoffatome mit Sauerstoff verbunden sind, giebt bekanntlich weder die ursprüngliche Kjeldahl'sche Methode noch die Wilfarth'sche Modification brauchbare Resultate. Auch wenn man dem Säuregemisch Benzoë-säure hinzufügt, wie es v. Asbóth¹⁾ vorschreibt, erhält man bei Nitraten nur annähernde Werthe.

Jodlbauer²⁾ wendet statt Benzoë-säure die leicht nitrirbare Phenolschwefelsäure an und führt gleichzeitig mit Hülfe eines Reductionsmittels die zuerst entstandenen Nitrokörper in Amidverbindungen über. Er behandelt daher die Nitrate mit einem Gemische von Schwefelsäure und Phenolschwefelsäure, dem er gleichzeitig 2—3 g Zinkstaub und einige Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung hinzufügt. Die Methode giebt sehr gute Resultate, jedoch muss als ein Uebelstand derselben angesehen werden, dass die Salpetersäure zunächst als Nitrogruppe an einen aromatischen, schwer zerstörbaren Complex gebunden wird, um sie reduciren zu können.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 575.

²⁾ Chem. Centralblatt 17, 433.