

stante ermitteln, was durch einen Vorversuch mit einem bekannten Körper (etwa Naphtalin) ein für allemal geschieht. Für die späteren Versuche hat man dann nur immer die annähernd gleiche Wassermenge zu nehmen, während die Aethermenge beliebig variirt werden kann, wobei man nur darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass die jeweilige Constante umgekehrt proportional der Aethermenge ist. Ein beliebig graduirtes Kölbchen und ein für 0.1° empfindliches Thermometer bilden die ganze Vorrichtung und nach einiger Uebung kann man in 30—40 Minuten eine Moleculargewichtsbestimmung ausführen. Es sei noch erwähnt, dass die Empfindlichkeit des Apparates und damit die Genauigkeit der Bestimmungen durch Vergrößerung der Capacität bei Verminderung des Lumens des graduirten Theiles erheblich vergrößert werden kann.

Verfasser ist jetzt mit der weiteren Prüfung der Methode beschäftigt und hat die Absicht, die Versuche in grösserem Umfange auszuführen und besonders den Einfluss grösserer Concentrationen der gelösten Substanzen auf diese Weise zu studiren.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

168. C. Kühn: Ueber eine neue Bildungsweise der Veratrumsäure aus Hemipinsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Beim Erhitzen von α -hemipinmethylestersäurem Silber auf 200° entsteht u. a. auch Veratrumsäure, wie Wegscheider in einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ mittheilt. Dieser Befund veranlasst mich, über ein anderes Verfahren kurz zu berichten, nach welchem ich im Laufe einer auf Veranlassung des Privatdocenten Herrn Dr. Bistrzycki in Angriff genommenen Untersuchung Veratrumsäure aus (dem Imid der) Hemipinsäure dargestellt habe.

Nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik²⁾ lässt sich Anthranilsäure leicht aus Phtalimid bei der Einwirkung von Natriumhypochloritlösung und Alkali erhalten. Diese Reaction habe ich nun auf das zuerst von Liebermann³⁾ dargestellte Hemipinimid übertragen und bin dabei zu einer Dimethoxyanthranilsäure gelangt, welche bei der Eliminirung der Aminogruppe Veratrumsäure liefert.

¹⁾ Monatsh. 16, 96.

²⁾ D. R.-P. 55988, diese Berichte 24c, 483; vergl. auch Hoogewerff und van Dorp, Rec. trav. chim. 10, 6.

³⁾ Diese Berichte 19, 2278.

v-Aminoveratrumsäure (Dimethoxyanthranilsäure),
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

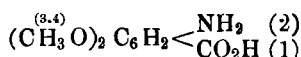
In einer Lösung von 22.5 g Natriumhydroxyd in 75 ccm Wasser werden 10 g Hemipinimid unter Kühlung gelöst und 58.5 g einer 4.5-procentigen Natriumhypochloritlösung hinzugefügt. Es tritt eine Erwärmung auf etwa 40° ein, die im Wasserbade schnell auf 60° gebracht und 15 Minuten auf dieser Höhe gehalten wird. Die röthlich gefärbte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit mässig concentrirter Schwefelsäure genau neutralisirt und der entstehende Niederschlag durch Zusatz von etwas Eisessig vermehrt. Bei der Krystallisation aus vielem Wasser erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 181—183°, die sich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform lösen und sowohl in Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Aus der nicht zu verdünnten salzsauren Lösung wird durch Zusatz von Natriumacetatlösung die Verbindung wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$.

Procente: C 54.82, H 5.58, N 7.11.

Gef. » » 54.88, » 5.97, » 7.38.

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung und zeigt das Verhalten einer Dimethoxyanthranilsäure (= *v*-Aminoveratrumsäure). Mit Rücksicht auf ihre Ueberführbarkeit in Veratrumsäure ist ihr die Formel



zuzuschreiben.

Aus 10 g Hemipinimid wurden gewöhnlich 3 g der Säure erhalten.

Das salzsaure Salz der Aminoveratrumsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas gewonnen. Es ist löslich in Eisessig und Wasser und krystallisirt aus Wasser in Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$.

Procente: Cl 15.2.

Gef. » » 15.44.

Acetyl-Aminoveratrumsäure,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)$.

Die Dimethoxyanthranilsäure wurde einige Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine Krystallmasse aus, die zur Entfernung von überschüssigem Anhydrid mit kaltem Wasser in Berührung gelassen wurde. Der in Alkohol, Eisessig und Wasser leicht lösliche, in Benzol unlösliche Niederschlag krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 188—190°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$.

Procente: C 55.23, H 5.44, N 5.86.

Gef. » » 54.82, » 5.51, » 6.18.

Veratrumsäure, $(\text{CH}_3\text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$.

Um die Aminogruppe aus der Dimethoxyanthranilsäure zu entfernen, wird concentrirte Schwefelsäure (2 Mol.) in das doppelte Volumen absoluten Alkohols gegossen, alkoholisches Aethylnitrit ($2\frac{1}{2}$ Mol.) hinzugefügt und in die auf 0° abgekühlte Lösung sehr fein geriebene Dimethoxyanthranilsäure (1 Mol.) allmählich eingetragen. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird das Gemisch erwärmt, bis kein Stickstoff mehr entweicht, und der Alkohol abgedampft. Es hinterbleibt eine stickstofffreie, hellbraune Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in Nadeln vom Schmp. $175\text{--}177^\circ$ erhalten wurde. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und ist sublimirbar. Das Sublimat hat den Schmp. 179° (angegeben 179.5°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Procente: C 59.34, H 5.49.

Gef. » » 59.64, » 5.42.

Nach der Analyse und den Eigenschaften der Substanz liegt also Veratrumsäure vor. Die Ausbeute, in der sie aus der Dimethoxyanthranilsäure erhalten wurde, konnte bisher nicht über 43 pCt. der theoretischen gesteigert werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule z. Berlin.

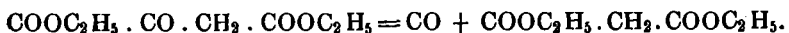
169. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Kohlenoxydspaltung.

(III. Mittheilung.)

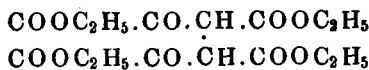
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 16. April).

In früheren Mittheilungen¹⁾ ist gezeigt worden, dass der Oxalessigester und seine Derivate bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur Kohlenoxyd abspalten und in die betreffenden Malonsäureester übergehen:



Die Reaction verläuft sehr glatt beim Oxalessigester selbst, beim Oxalpropionsäureester, Oxalbernsteinsäureester, Oxalphenyllessigester²⁾ und Dioxalbernsteinsäureester³⁾:



¹⁾ Diese Berichte 27, 792, 1091. ²⁾ a. a. O.

³⁾ Wie in einer demnächst in den Annalen der Chemie erscheinenden Abhandlung nachgewiesen ist.