

Auf Grund dieser Thatsachen mögen sich die Fachgenossen selbst ein Urtheil darüber bilden, was von den Prioritätsansprüchen Gilson's zu halten ist.

Was ich im Vorigen gesagt habe, bezieht sich selbstverständlich nicht auf das Mycosin; dass Gilson diese Substanz, deren Identität mit dem Chitosan später nachgewiesen wurde, früher als ich aus den Pilzmembranen dargestellt hat, ist in meinen Abhandlungen angegeben<sup>1)</sup>.

### 278. Alfred Werner und F. Bial: Ueber Hydroxylaminisobuttersäure.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Anschluss an die früher mitgetheilten Versuche über Hydroxylaminessigsäure und  $\alpha$ -Hydroxylaminpropionsäure mögen im Folgenden kurz die bei der Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

#### Einwirkung von $\alpha$ -Bromisobuttersäureäther auf Benzenylamidoxim.

Erhitzt man 1 Mol. Benzenylamidoxim mit 1 Mol.  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäther und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung während 4 Stunden auf dem Wasserbad, so entstehen drei verschiedene Producte, die folgendermaassen getrennt werden können. Der Alkohol wird verdampft, der Rückstand enthält die drei Verbindungen, nämlich

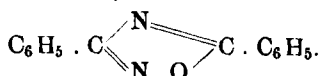
benzenylamidoximisobuttersaures Kali,  $C_6H_5 \cdot C \cdot NH_2$   
 $\ddot{N} \cdot O \cdot C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ COOK \end{matrix}$ , Ben-

zenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid,  $H_5C_6 \cdot C \begin{matrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad \quad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \quad \quad C(CH_3)_2 \end{matrix}$ , und

Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C \cdot NH_2$   
 $\ddot{N} \cdot O \cdot C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ .

Zur Entfernung der beiden ersten Körper schüttelt man den Rückstand mit verdünnter Natronlauge aus, wobei der grösste Theil desselben gelöst wird.

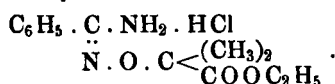
Das unlösliche Oel wird abgehoben und mit verdünnter Salzsäure behandelt, als unlöslicher Rückstand bleibt etwas Dibenzenzylazoxim,



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 168; Ber. d. D. Bot. Gesellsch. 13, 68.

Die salzsaure Lösung wird zur Reinigung ausgeäthert und aus derselben wird dann der freie Amidoäther durch Zusatz von Soda-lösung ausgeschieden. Da die so erhaltene Verbindung nicht vollständig rein war, musste sie durch Darstellung des salzsauren Salzes gereinigt werden.

Salzsaurer  $\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther,



Der erhaltene ölige Aether wird in möglichst wenig conc. Salzsäure gelöst; nach kurzer Zeit erstarrt die Lösung zu einem festen weissen Körper, der durch Umkrystallisiren in schönen Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten wird.

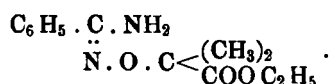
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ .

Procente: N 9.7.

Gef. » » 10.00.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Benzol und Ligroin.

$\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäureäthyläther,



Eine abgewogene Menge des reinen salzsauren Salzes wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge erwärmt und die abgeschiedene ölige Verbindung in Aether aufgenommen. Nach Verdunsten der durch Chlorcalcium entwässerten ätherischen Lösung blieb ein Oel zurück, welches nach Stehen im Vacuum zu einer festen weissen Masse erstarrte, die durch Waschen mit Alkohol gereinigt wurde.

Die Verbindung stellt dann einen bei 37—38° schmelzenden weissen Körper dar.

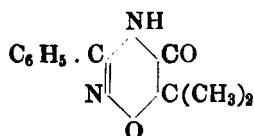
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: N 11.2.

Gef. » » 11.3.

In Aether und Benzol ist derselbe leicht löslich, weniger in Alkohol, scheinbar gar nicht in Ligroin.

Benzenylamidoximisobuttersäureesoanhydrid.



Dieses Esoanhydrid bildet das Hauptproduct der Einwirkung von Benzenylamidoxim auf  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthyläther.

Zur Isolirung aus der alkalischen Lösung säuert man diese mit verdünnter Salzsäure an. Die Verbindung fällt zunächst ölig aus, bald erstarrt dieselbe jedoch zu einer weissen, krystallinischen Masse, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die prachtvollen grossen Tafeln, die man dabei erhält, zeigen den Schmp. 112°.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 64.57, » 5.99, » 13.91.

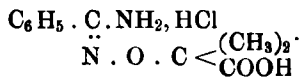
Das Esoanhydrid ist in Wasser und Ligroin unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol. Seine sauren Eigenschaften bedingen die Löslichkeit in Alkali.

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure (5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130°) gelingt es, das Esoanhydrid unter Anlagerung von Wasser in salzsaure Amidosäure zu verwandeln.

Der Röhreninhalt wird in Wasser gegossen; zur Entfernung von Benzoësäure und unveränderten Esoanhydrids schüttelt man die Lösung verschiedene Mal mit Aether aus und concentrirt dieselbe zum Schluss unter Vermeidung stärkeren Erhitzens (das letztere bewirkt Rückverwandlung in Esoanhydrid).

Die im Vacuum eindunstende Lösung scheidet nach einiger Zeit schöne, farblose, prismatische Krystalle ab, die aus kaltem Wasser umkrystallisirt bei 182—185° schmelzen.

Sie sind salzsaure  $\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäure,



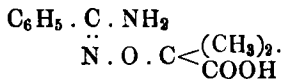
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{15}N_2O_3Cl$ .

Procente: C 51.06, H 5.80, N 10.84.

Gef. » » 50.77, » 5.76, » 10.9, 10.7.

In Wasser ist das salzsaure Salz leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich in Aether.

$\alpha$ -Benzenylamidoximisobuttersäure,



Diese Verbindung wird am besten aus ihrem schon beschriebenen Aether dargestellt. Der letztere wird mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis stehen gelassen und die Lösung dann vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die zarten, fächerförmig vereinigten Nadeln zeigen den Schmp. 111—112°, welcher identisch ist mit dem Schmelzpunkt des Eso-

anhydride, was wahrscheinlich durch einen Uebergang in das letztere bedingt wird.

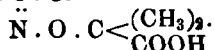
Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ .

Procente: C 59.46, H 6.31.

Gef. » » 59.35, » 6.32.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol, unlöslich in Ligroin.

$\alpha$ -Benzenylchloroximisobuttersäure,



Zur Darstellung dieser Verbindung verwendet man die salzsaure Lösung der Benzenylamidoximisobuttersäure, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf Esoanhydrid entsteht.

Diese Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch langsames Zufügen einer Natriumnitritlösung diazotirt. Der Chlorkörper scheidet sich nach kurzer Zeit als weisse, schön krystallinische Masse ab. Die entstandene Verbindung wird durch mehrmaliges Ausspritzen mittels Wasser aus der Eisessiglösung in weissen Blättchen vom Schmp.  $81^{\circ}$  erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}NO_3Cl$ .

Procente: C 54.65, H 4.96, N 5.79.

Gef. » » 54.51, » 4.98, » 5.80.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Wasser.

$\alpha$ -Benzenylbromoximisobuttersäure,

$$C_6H_5 \cdot C \cdot Br$$

$$\ddot{N} \cdot O \cdot C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ COOH \end{matrix}$$

Diese Verbindung wird auf analogem Wege dargestellt wie der Chlorkörper. Das Esoanhydrid wird durch 3 stündiges Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf  $110^{\circ}$  in bromwasserstoffsäure Benzenylamidoximisobuttersäure verwandelt.

Die letztere Verbindung wird durch Eindunsten der wässrigen Lösung und Umkrystallisiren aus Wasser in grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N_2O_3Br$ .

Procente: N 9.42.

Gef. » » 9.28.

In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die stark verdünnte wässrige Lösung dieses bromwasserstoffsäuren Salzes wird durch Zufügen von Natriumnitritlösung diazotirt; es scheidet sich ein weisser Körper ab, welcher nach dem Lösen in Eisessig und Ausfällen der Lösung mit Wasser Blättchen vom Schmp.  $80^{\circ}$  darstellt.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{12}NO_3Br$ .

Procente: Br 27.97.

Gef. » » 28.19.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Aethylbenzhydroximisobuttersäure,  $C_6H_5 \cdot C \cdot O C_2H_5$   
 $\ddot{N} \cdot O \cdot C < \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ COOH \end{matrix}$

Man stellt diese Verbindung durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chlor- oder Bromisobuttersäure in alkoholischer Lösung dar.

Nach Abdunsten des Alkohols wird der halb feste Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen und getrocknet wird. Die ätherische Lösung lässt ein Oel zurück, welches nicht fest wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{17}NO_4$ .

Procente: C 62.15, H 6.77.

Gef. » » 61.84, » 6.88.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

$\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure,  $(CH_3)_2C < \begin{matrix} ONH_2 \\ COOH \end{matrix}$ .

Durch Erhitzen der soeben beschriebenen Hydroximsäure mit halb verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade und Eindampfen wird dieselbe in Benzoëäther und salzsaure  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure gespalten. Benzoëäther und Benzoësäure werden durch Ausäthern entfernt. Die wässrige Lösung scheidet beim Eindunsten schöne Prismen vom Schmp. 160—162° ab; sie sind das salzsaure Salz der  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}NO_3Cl$ .

Procente: C 30.80, H 6.63.

Gef. » » 30.7, » 6.5.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung der freien  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure wurde folgendermaassen verfahren.

1 Mol. salzsaures Salz wird mit etwas mehr als 2 Mol. frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, wobei sofort Abscheidung von Chlorsilber eintritt.

Aus der abfiltrirten Lösung des  $\alpha$ -hydroxylaminisobuttersauren Silbers wird das Silber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und nach Entfernen des Schwefelsilbers eingedunstet. Es bleibt ein Körper zurück, der aus Wasser umkrystallisirt in Krystalldrusen vom Schmp. 137° erscheint. Die Verbindung ist die freie  $\alpha$ -Hydroxylaminisobuttersäure.

Analyse: Ber. für  $C_4H_9NO_3$ .

Procente: C 40.3, H 7.56.

Gef. » » 40.2, » 7.57.

In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether, Benzol und Ligroin unlöslich.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in schönen Nadeln vom Schmp.  $140^{\circ}$  und ist in Wasser leicht löslich; das schwefelsaure Salz erscheint in Blättchen vom Schmp.  $185-188^{\circ}$  und ist in Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Zürich, Universitätslaboratorium.

**279. Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr: Ueber die Constitution des Aconitins.**

Erwiderung an Hrn. Martin Freund.

(Eingeg. am 13. Mai.)

Ungern nehmen wir mit den Herren Freund und Beck die Erörterung wieder auf über das Vorrecht hinsichtlich der Bestätigung der neuen Ansicht in Bezug auf die Constitution des Aconitins, aber die jüngste Erwiderung auf unseren Anspruch, welche Hr. Freund (diese Berichte 28, 192) nach Verlauf von einem Jahr sich veranlasst sah zu machen, gebietet uns, die Aufmerksamkeit auf die Thatsache zu lenken.

In den Proceedings der Chemical Society, welche Mittheilung machen über die Sitzung vom 18. Januar 1894, haben wir drei kurze Abhandlungen veröffentlicht, auf welche Hr. Freund sich in ganz unrichtiger Weise bezieht. Die erste Abhandlung beweist, dass das von Wright aus Aconitumwurzel dargestellte Alkaloid, »Picroaconitin« genannt, nicht eine reine Substanz ist, sondern hauptsächlich aus »Isaconitin« besteht, welches wir früher als Benzoylaconin (Trans. Chem. Soc. 1893, 63, 448) nachgewiesen hatten. Die zweite Abhandlung zeigt, dass wenn Aconitin bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, es mit Verlust eines Moleküls Essigsäure ein neues Alkaloid, Pyraconitin, bildet.

Die dritte Abhandlung ergiebt Bildung von Essigsäure sowohl durch Umwandlung von Aconitin in »Isaconitin« beim Erhitzen seines Salzes mit Wasser, als auch durch Bildung von Aconin, wenn Aconitin vollständig hydrolysiert wird, und deshalb spaltet sich unter diesen beiden Bedingungen wahrscheinlich die Acetylgruppe vom Aconitin ab. Die procentischen Verhältnisse von Kohlenstoff und Wasserstoff in »Isaconitin« sind nach der alten Formel  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  oder nach