

rasch löslich; von warmem Chloroform verlangt es dagegen ungefähr 2000 Theile. Die Fehling'sche Lösung verändert es auch in der Wärme garnicht. Beim Kochen mit Alkali entwickelt es sofort Ammoniak und liefert dabei wahrscheinlich ein Product, welches der Amygdalinsäure entspricht.

Von 5procentiger Salzsäure wird es beim Erwärmen auf dem Wasserbade ziemlich rasch angegriffen und liefert dabei Traubenzucker. Viel charakteristischer ist aber die Spaltung durch Emulsin.

Ein Theil Glucosid wurde in 10 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen Emulsin versetzt. Sofort machte sich der Geruch nach Bittermandelöl bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde in einem Theil der Flüssigkeit nach dem Wegkochen des Bittermandelöls und der Blausäure die Menge der Glucose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Dieselbe betrug mehr als 90 pCt. der Theorie. Der Zucker wurde ausserdem noch durch das Glucosazon als Traubenzucker identificirt.

Da das Amygdalin im Pflanzenreich ziemlich verbreitet ist, so wird man voraussichtlich hier auch dem Mandelnitrilglucosid begegnen. Ich werde selbst versuchen, dasselbe aus den offenbar unreinen Präparaten zu isoliren, welche unter der Bezeichnung amorphes Amygdalin oder Laurocerasin¹⁾ beschrieben worden sind.

Bei diesen Versuchen bin ich von den Herren Dr. P. Rehlaender und Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

310. G. Panajotow: Ueber *o-p*-Dimethylchinophtalon und *o-p*-Dimethylchinaldinsäure.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Die Darstellung des *o-p*-Dimethylchinophtalons nach der Reimer-Jakobsen'scher Reaction²⁾ wurde nach der von Geigy und Königs für die Darstellung des Phtalons des Py-3-phenylchinaldins³⁾ angegebenen Methode ausgeführt.

10 g *o-p*-Dimethylchinaldin⁴⁾ werden mit 10 g Phtalsäureanhydrid und 3 g Chlorzink in einem Rundkolben im Paraffinbad auf 140 bis 150° C. 3—4 Stunden lang erhitzt, bis die Masse bei dieser Temperatur sehr zäh wird. Die erhaltene Masse wird dann auf dem Wasserbade mit reiner, concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen

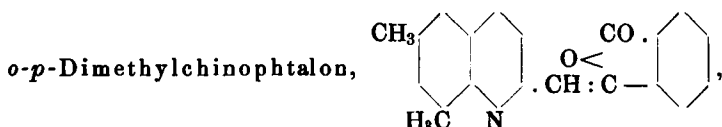
¹⁾ Lehmann, Neues Repertorium für Pharmacie 23, 449.

²⁾ Diese Berichte 16, 1087.

³⁾ Diese Berichte 19, 2428.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 32.

Lösung erwärmt. Die erhaltene Lösung wird langsam auf kaltes Wasser gegossen, wobei das gebildete Phtalon in gelben Flocken ausfällt. Nach Abfiltriren des Phtalons wird dann mit verdünnter Soda-lösung gekocht, um das unveränderte Phtalsäureanhydrid zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 10 g.



krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben, schönen Nadeln. Es schmilzt bei 282° , löst sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht, jedoch leicht in heissem Eisessig. Die Analyse des aus Eisessig umkrystallisirten Phtalons ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}NO_3$.

Procente: C 79.73, H 4.98, N 4.68.

Gef. » » 79.60, » 5.15, » 4.85.

Die Sulfonsäure, $C_{20}H_{14}NO_2SO_3H$, wird erhalten durch zwei-stündiges Erhitzen von 4 Theilen Phtalon mit 30 Theilen rauchender Schwefelsäure auf $130-140^{\circ}C$. Die erhaltene saure Lösung wird dann in 250 ccm kaltes Wasser gegossen und mit überschüssigem Bleicarbonat neutralisirt, erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat wird das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und abfiltrirt. Das Filtrat wird fast bis zur Trockne abgedampft und dann in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung mit Aether die freie Sulfonsäure in gelben Flocken ausfällt. Sie stellt einen braungelben, amorphen Körper dar, welcher in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich, in Aether aber unlöslich ist. Die Lösung färbt direct Seide und Wolle sehr schön goldgelb.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}O_2NSO_3H$.

Procente: S 8.39,

Gef. » » 8.24.

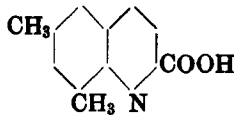
Nitro-*o-p*-dimethylchinophtalon, $C_{20}H_{14}O_2NNO_2$.

4 g des Phtalons werden in 40 g rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung gelöst. Hiernach giesst man die saure Lösung in kaltes Wasser. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und in heissem Alkohol gelöst, wieder abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser verdünnt; es bildet sich dabei eine Emulsion, aus welcher nach Zugiessen von 2—3 Tropfen Salzsäure das Nitroproduct in weissen Flocken ausfällt. Es krystallisirt nicht, löst sich in verdünntem Alkohol und Wasser nicht. Die Analyse entspricht dem Mononitroproduct.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{14}O_2N.NO_2$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 8.33.

Oxydation des Phtalons zu *o-p*-Dimethylchinaldinsäure,

Die Oxydation erfolgte nach dem von Wilhelm Königs und J. U. Nef¹⁾ zur Oxydation des Phtalons des Py-3-Phenylchinaldins benutzten Verfahren. 1 g fein gepulverten Phtalons wird in 10 ccm Wasser suspendirt und auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird aus einem Tropftrichter die Lösung von 2.5 g Chromsäure langsam zugetropft, und nach dem letzten Tropfen wird noch 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das gelbe Phtalon in einen braunen Niederschlag von Chromat umgewandelt hat. Nach dem Erkalten des Kolbeninhalts filtrirt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser.

Das getrocknete Chromat wird mit wenig verdünnter Natronlauge versetzt, erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem erhaltenen Filtrat wird die freie *o-p*-Dimethylchinaldinsäure vollständig durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt in gelben Flocken, aus heissem Alkohol in gelblichen Nadeln. Ausbeute sehr gering. Die Säure ist in Wasser und kaltem Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt nicht unzersetzt. Mit Platinchlorid bildet sie ein amorphes Doppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NCOOH$.

Procente: C 71.65, H 5.47, N 6.9.

Gef. » » 71.53, » 6.1, » 7.2.

Plovdiv (Bulgarien), 15. Juni 1895.

311. Georg Kalischer: Zur Constitution der Isonitrosoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Juni.)

Claisen und Manasse²⁾ gewannen aus Methylpropylketon, Amylnitrit und conc. Salzsäure einen bei 48—51° schmelzenden Isonitrosokörper, der entweder nach der Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH : (NOH)$ oder $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO) \cdot CO \cdot CH_3$ zusammengesetzt sein musste. Die aus Aethylacetessigester³⁾ und salpetriger Säure entstehende Isonitrosoverbindung, welche sicher die letztere Formel besitzt, zeigte

¹⁾ Diese Berichte 19, 2428.

²⁾ Claisen und Manasse, diese Berichte 22, 528.

³⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte 11, 323.