

d-Idozuckersäure.

Auch hier lässt sich nur das wiederholen, was bei der *l*-Verbindung gesagt ist. Für den Versuch wurde die aus dem Brucinsalz gewonnene *d*-Idonsäure benutzt. Dieselbe gab 70 pCt. ihres Gewichts an rohem und 52 pCt. an gereinigtem *d*-idozuckersaurem Calcium.

Für die Analyse diente wiederum das Kupfersalz.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_8Cu + 2H_2O$.

Procente: H_2O 11.70.

Gef. » » 12.18.

Ber. für $C_6H_8O_8Cu$.

Procente: Cu 23.36.

Gef. » » 23.19.

Die aus dem Kupfersalz gewonnene Säure bildet ebenfalls einen Syrup, welcher sehr stark nach rechts dreht. Die spec. Drehung beträgt mehr als $+100^0$.

Beziehungen zwischen der *d*-Idozuckersäure und der Isozuckersäure aufzufinden, ist uns bisher nicht gelungen.

407. Hans Wislicenus und Ludwig Kaufmann: Notiz über die Reactionen des amalgamirten Aluminiums.

(Eingegangen am 5. August.)

Die Publication unserer Reductionsmethode ¹⁾ mittels activirten Aluminiums und Wasser in indifferenten organischen Lösungsmitteln hat mehrere Reclamationen hervorgerufen. Man ist auf verschiedenen Seiten seit einiger Zeit mit Reactionen ähnlicher Art beschäftigt. Von ganz unabhängigen Publicationen sind ausser der von uns (loc. cit.) bereits citirten Abhandlung von Lieben ²⁾ nur zwei zu erwähnen, die unser Arbeitsgebiet berühren.

Zunächst erschien von Cornelius Radziewanowski ³⁾ eine Abhandlung, in welcher Versuche zur Verwendung von Aluminium mit Quecksilberchlorid als Condensationsmittel speciell für die Friedel-Crafts'sche Synthese beschrieben werden.

Diese Abhandlung erschien, nachdem unser Bericht bereits bei der Redaction der Berichte eingelaufen war. Wir haben jedoch in- folgedessen unsere in dieser Richtung begonnenen Vorversuche eingestellt, obwohl die Versuche des Einen von uns etwas anders ausgeführt waren, insofern, als dabei direct amalgamirtes Aluminium als Condensationsmittel verwendet worden war. Dies bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Methode.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1323.

²⁾ Wien. Mon. 16, 211.

³⁾ Diese Berichte 28, 1135.

Hirst und Cohen ¹⁾ haben in diesem Sinne inzwischen die Condensation von Benzylchlorid, Chloroform etc. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt.

Die zweite Abhandlung kommt inhaltlich der unsrigen sehr nahe. Cohen und Ormandy ²⁾ reclamiren unsere Methode unter Hinweis auf eine Publication in den Blättern der British Association (1889, 550), die uns nicht zur Verfügung gestanden haben. Ein Referat hierüber ist in deutschen referirenden Zeitschriften nicht zu finden, selbst mit Kenntniss des Autorennamens nicht, denn ein einziges kleines Referat über Cohen und Ormandy's Bestimmung von Nitraten und Nitriten durch Reduction mittels Aluminiumamalgams ist im Sachregister dieser Berichte nur unter dem Stichwort »Bestimmung« etc. . . . (Original im Journ. of the Chem. Soc. nur unter »estimation of nitrates and nitrites), im Autorenregister fälschlich unter Cohn (nicht Cohen) aufzufinden.

Der Inhalt der erwähnten kurzen Notiz aus den Blättern der British Association entspricht in der Grundlage allerdings ganz dem unserer Abhandlung, doch treten im Vergleich einige wesentliche Unterschiede zu Tage.

Cohen und Ormandy haben danach blos in wässriger Lösung reducirt. Das empfehlen wir blos für den Fall, dass man das Reductionsproduct bequem durch Abdestilliren mit oder ohne Wasserdampf, wie im Allgemeinen bei Amiden, von dem Aluminiumhydroxyd trennen kann. Letzteres wird nur in Wasser so fein suspendirt, dass man nicht filtriren kann.

Bezüglich des Prioritätsausspruches von Cohen und Ormandy müssen wir auf einen Ausspruch Cossa's ³⁾ verweisen.

Cossa gab schon die Absicht kund, das amalgamirte Aluminium mit Wasser »als Quelle nascirenden Wasserstoffes« auszunützen.

Die Reaction erfolgt glatter und lässt sich durch langsame Wasserzufuhr besser regeln nach unserem Verfahren in indifferenten Lösungsmitteln. Nur auf diese Weise ist z. B. eine glatte Reduction der empfindlichen Ketonsäureester resp. Ester der ungesättigten Säuren ohne Verseifung möglich.

Ein wesentlicher Unterschied in der Behandlung des gleichen Themas liegt ferner in der Verwendung des amalgamirten Aluminiums als neutrales Reductionsmittel und in dem Nachweis, dass es als solches gerade auf Grund dieser Eigenschaft neben seinen sonstigen stöchiometrischen Vorzügen zur Gewinnung säure- und alkaliempfindlicher Stoffe schätzenswerthe Vorzüge bietet. Diesen Nachweis haben

¹⁾ Chem.-Zeitung 1895. 1373; Bericht üb. d. Sitzg. d. Chem. Society v. 20. Juni.

²⁾ Diese Berichte 28, 1505.

³⁾ Diese Berichte 1870, 443.

wir durch die Reduction der Ketonester und des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin erbracht und werden ihn seinerzeit durch neue Belege in anderer Richtung stützen.

Wir zeigten ferner, dass die Wirkung auf Wasser durch Alkohol, Aether etc., absolut nicht beeinträchtigt wird, und dass geringste Spuren darin gelösten Wassers noch energisch zersetzt werden, so dass man diese Lösungsmittel am einfachsten auf diese Weise entwässert¹⁾.

Die Indifferenz gegenüber absolutem Alkohol war dem alkalimetallähnlichen Amalgam nicht anzusehen.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht versäumen, in Kürze einer eigenthümlichen Reaction Erwähnung zu thun, bei der vielleicht der Alkohol mit activirtem Aluminium doch reagirt, und welche in Folge dessen unter Umständen eine Reduction mittels Aluminiums unter völligem Ausschluss von Wasser zulässt.

Selbst in völlig entwässertem Alkohol geht die Reduction von Nitroverbindungen oder Estern der Salpetersäure und salpetrigen Säure vor sich. Setzt man zu amalgamirtem Aluminium, das mit viel entwässertem Alkohol übergossen ist Nitrobenzol, Amylnitrit, Aethylnitrit oder -nitrat, so tritt nach kurzer Zeit eine so heftige Umsetzung ein, dass man gut thut, mit Eis äusserlich zu kühlen. Concentrationsänderungen ändern die Geschwindigkeit und die Intensität der Reaction beträchtlich. Bei guter Kühlung tritt keine bemerkenswerthe Gasentwicklung auf. Es schlämmt sich hierbei eine etwas grau erscheinende Masse auf, welche zumeist aus krystallartig blitzenden Blättchen besteht. Sie entsteht so reichlich, dass sie die ganze Reactionsflüssigkeit zu schleimiger Consistenz bringen kann, und enthält, auch wenn sie auf der Thonplatte im Chlorcalciumexsiccator trocknes Pulver geworden ist, Alkohol, vermuthlich imbibirt, denn sie ist so noch brennbar.

Die Vermuthung, dass ein Gemisch aus Aluminiumhydroxyd, vielleicht auch -acetat, mit Aluminiumäthylat vorliege, bestätigte sich nicht.

Es gelang nicht, durch Destillation (resp. Sublimation) im Vacuum nach den Angaben von Gladstone und Tribe²⁾ daraus Aethylat zu isoliren. Möglicherweise liegen Zwischenkörper vor.

Das klare Filtrat enthält neben Hydroxylaminkörpern (bei Verwendung von Nitrobenzol kann man Phenylhydroxylamin daraus gewinnen) ziemlich beträchtlich Aluminium gelöst, denn auf Zusatz von Wasser scheidet sich Aluminiumhydroxyd aus.

¹⁾ Bei der Entwässerung giesst oder filtrirt man nach der ersten Einwirkung des Amalgams von dem Hydroxyd-Schlamm ab, am besten auf frisch präparirte, mit Alkohol abgespülte Blechschnitzel.

²⁾ Diese Berichte 9, 74 und 11, 1835.

Wir werden weiter untersuchen, inwieweit sich diese Reduction ohne Wasser verwerthen lässt und in welcher Form das Aluminium in der Lösung und der festen Substanz vorhanden ist.

Würzburg, August 1895.

408. Wilhelm Koenigs: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Merochinsens.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 9. August.)

Das Merochinsens, $C_9H_{15}NO_2$, habe ich sowohl durch hydrolytische Spaltung der Anhydrobasen Cinchen und Chinen wie auch durch directe Oxydation des Cinchonins mittels Chromsäure erhalten. Die früher¹⁾ schon mitgetheilten Resultate machen das Vorhandensein einer Imidogruppe sowie eines Carboxyls im Merochinsens sehr wahrscheinlich. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure und Sublimat auf 250° konnte ich dasselbe unter Abspaltung von Kohlensäure in γ -Methyl- β -äthylpyridin überführen. In seinem ganzen Verhalten zeigt das Merochinsens die grösste Aehnlichkeit mit den von Ladenburg und seinen Schülern synthetisch dargestellten Carbonsäuren des Piperidins. Man darf es betrachten als die Carbonsäure einer hydrirten Pyridinbase $C_8H_{15}N$.

Trotz mannigfacher Versuche wollte es bisher nicht gelingen, aus dem Merochinsens (oder Brommero-chinsens) durch Entziehung von Wasserstoff (resp. Bromwasserstoff) die zu Grunde liegende nicht hydrirte Pyridincarbonsäure zu gewinnen; es fand immer gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure statt, so dass die Stellung des Carboxyls im Merochinsens unsicher bleibt. Einstweilen lässt sich nur soviel sagen, dass höchst wahrscheinlich das Carboxyl an dasselbe Kohlenstoffatom der hydrirten Pyridinbase gebunden ist, welches auch das eine der beiden Carboxyle der Cincholoiponsäure trägt. Denn bei Oxydation des durch Hydrolyse von Cinchen dargestellten Merochinsens mittels Chromsäure konnte ich in der That Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, gewinnen.

Die Ausbeute an reinem krystallisirten salzsauren Salz dieser Säure betrug allerdings nur wenig mehr als 5 pCt. der angewandten Substanz. Indessen verläuft nach Skraup die Oxydation des Cincholoipons, $C_9H_{17}NO_2$, zu Cincholoiponsäure ebenfalls sehr wenig glatt; aus 2 g salzsauren Cincholoipons erhielt Skraup²⁾ nur etwa 0.2 g nicht völlig reines cincholoiponsaures Blei. Die Ausbeute an reiner

¹⁾ Diese Berichte 27, 900 u. 1501.

²⁾ Wiener Monatsh. 9, 811.