

schmelzen sublimirte und bei der Analyse die für Terephtalsäure berechneten Zahlen gab:

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.72, » 3.92.

Zugleich konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Es lag somit unzweifelhaft Cymol vor, und man hat somit in der Fabrication der Sulfitcellulose eine nicht unbedeutende Quelle dieses werthvollen Kohlenwasserstoffes.

Cymol ist bekanntlich in verschiedenen Gewächsen nachgewiesen worden, am reichlichsten wohl im römischen Kümmelöl. Etwas befremdend ist es, dass während in den bis jetzt nachgewiesenen Fällen Cymol immer zusammen mit einem Terpen vorkommt, es hier gänzlich frei von Terpenkohlenwasserstoffen ist. Es kann aber kaum bezweifelt werden, dass auch hier ein Terpen der primäre Kohlenwasserstoff ist. Alles Terpentinöl soll ja auch nach den vorhandenen Angaben etwas Cymol enthalten, und im Holze sind die ätherischen Oele lange Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt worden. Wie man nun diesen Uebergang im Lichte der Engler'schen Theorie der Autoxydation erklären soll, mögen künftige Untersuchungen darthun. Entweder wurden von der zunächst entstandenen superoxydartigen Verbindung zwei Wasserstoffatome direct wegoxydirt oder es entsteht intermediär ein Alkohol, welcher durch Wasserabspaltung in Cymol übergeführt wird. Ich erinnere an die Arbeiten von Fromm und Lischke (diese Berichte 33, 1192) und von Semmler (diese Berichte 33, 1455), welche Sabinol durch Wasserabspaltung glatt in Cymol überführten.

Stockholm, Technische Hochschule. Juli 1900.

376. D. Lawrow: Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Thierkörper.

(Aus dem Institut für medicin. Chemie und experimentelle Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August.)

Durch die Untersuchungen von F. Müller¹⁾, Cohn²⁾ und Anderen ist die Thatsache festgestellt, dass das an ein Thier verfütterte Antipyrin sich, als solches, im Harn nicht nachweisen lässt.

Eine Verbindung, in welcher das einverleibte Antipyrin im Harn auftritt, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

¹⁾ Centralblatt f. klin. Med. 1884, 36.

²⁾ Berlin. klin. Wochenschr. 1884, 36.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Max Jaffé habe ich mich mit der Frage nach der Ausscheidung von Antipyrin aus dem Thierkörper beschäftigt. Zu diesem Zwecke wurde das Antipyrin an einen erwachsenen Hund, ca. 35 kg schwer, verfüttert, in einer Dosis von 4—10 g pro Tag. Bei diesem Versuche zeigte sich, dass das Thier im Harn eine gepaarte Glucuronsäure ausscheidet. Nach Verabreichung von Antipyrin zeigte der Harn eine Linksdrehung, und zwar von -0.15° bis -0.5° , je nach der Harnmenge und je nach der Antipyringabe.

Nach dem Kochen mit 2- bis 5-procentiger Salz- oder Schwefel-Säure trat eine Rechtsdrehung von $+0.1^{\circ}$ bis $+0.3^{\circ}$ auf. Die meisten Harnportionen ergaben auch eine positive Trommer'sche Probe. Antipyrin als solches konnte bei dieser Fütterung entweder garnicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden.

Die gepaarte Glucuronsäure liess sich als ein Baryumdoppelsalz aus dem Hundeharn isoliren.

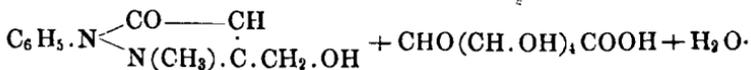
Die Analysen des zweimal umkrystallisirten, bei $95-100^{\circ}$ bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hatten folgendes Ergebniss:

0.4408 g Sbst.: 0.594 g CO_2 , 0.162 g H_2O . — 0.5407 g Sbst.: 0.7257 g CO_2 , 0.1915 g H_2O . — 0.582 g Sbst.: 24.6 ccm N (23° , 764 mm). — 0.6892 g Sbst.: 0.2875 g BaSO_4 . 0.1747 g AgCl .

Die Analysenzahlen stimmen auf ein Doppelsalz von BaCl_2 und dem Baryumsalz einer gepaarten Glucuronsäure von der Zusammensetzung $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{BaCl}_2$	Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
C	36.99	36.40	36.76	36.61
H	3.45	3.57	4.08	3.93
N	5.68	4.99		4.79
Br	24.84	24.44		24.53
Cl	6.44	6.38		6.27

Eine gepaarte Glucuronsäure von der beschriebenen Zusammensetzung würde entstehen durch Zusammentritt von Glucuronsäure mit einem Oxy-Antipyrin unter Wasseraustritt. Man kann sich dieselbe folgendermaassen constituirt denken:



Ueber die Stellung der Hydroxylgruppe kann natürlich, so lange der Paarling nicht näher untersucht ist, nichts ausgesagt werden.

In den 2.805-, bezw. 11.451-procentigen, wässrigen Lösungen beträgt bei 20° , bezw. 22° das specifische Drehungsvermögen des beschriebenen Salzes -44.34° , bezw. -39.33° .

Die wässrigen Lösungen des Salzes geben mit Eisenchlorid eine Tokayerfarbe, mit Millon'schem Reagens die Millon'sche Reaction. Wässrige Lösungen dieser Oxyantipyrynglucuronsäure reduciren beim Kochen, Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge nicht.

Die Säure lässt sich durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure leicht spalten.

Vorläufige Untersuchungen ergaben, dass der Paarling der Säure kein Antipyrin, als solches, ist.

Da ich die weitere Untersuchung der Spaltungsproducte der Säure aus äusseren Gründen für einige Zeit hinausschieben muss, begnüge ich mich vorerst mit dieser vorläufigen Mittheilung.

377. Amé Pietet und B. Athanasescu: Ueber das Laudanosin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Unter den Alkaloïden des Opiums findet sich eine gewisse Anzahl, die in der Droge in ganz untergeordneter Menge enthalten und deswegen bis jetzt kaum untersucht worden sind. Ueber die chemische Constitution dieser seltenen, meist von O. Hesse isolirten Basen, ist so gut wie nichts bekannt.

Es ist uns gelungen, eines dieser Alkaloïde, das Laudanosin, durch einfache Reactionen aus einer anderen Opiumbase, dem Papaverin, zu erhalten und auf diese Weise seine Constitution festzustellen, da über diejenige des Papaverins in Folge der schönen Arbeiten von Goldschmiedt kein Zweifel mehr obwaltet.

Vergleicht man die für das Laudanosin von seinem Entdecker, O. Hesse¹⁾, ermittelte empirische Formel $C_{21}H_{27}NO_4$ mit der des Papaverins, $C_{20}H_{21}NO_4$, so ersieht man, dass Ersteres die Zusammensetzung eines Methyltetrahydroderivats des Letzteren besitzt. Es schien uns interessant, durch den Versuch zu prüfen, ob eine solche Beziehung in Wirklichkeit vorliege. Durch Reduction des Papaverinchlormethylats mittels Zinn und Salzsäure stellten wir also das *N*-Methyltetrahydropapaverin dar. Dasselbe zeigte in der That in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Laudanosin; insbesondere war sein Verhalten zu den sogenannten Alkaloïdreagentien vollständig übereinstimmend. In den physikalischen Eigenschaften fanden sich dagegen nicht unbeträchtliche Abweichungen zwischen den beiden Körpern vor. Da unsere Base aber, wie das Papaverin selbst, optisch inactiv war, das natürliche Landanosin dagegen rechtsdrehend ist, so war noch die Möglichkeit vorhanden.

¹⁾ Hesse, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 321.