

Die Bildung dieser Dijodtoluchinolsulfosäure kann man vermeiden, wenn man rauchende Schwefelsäure von über 50 pCt. Anhydrid anwendet und ca. 10 Stunden auf dem Dampf erhitzt. Als dann entsteht fast nur Dijodtoluchiulin, während die Sulfosäure nicht in erheblichen Mengen nachgewiesen werden konnte.

Mit rauchender Salpetersäure erhält man ein Nitroproduct, bei welchem die Nitrogruppe für die Methylgruppe eintritt, also ein Dijodnitrochinolin.

2 g Dijodtoluchinolin wurden mit 20 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden auf dem Dampf erhitzt, in Wasser eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, getrocknet und nochmals mit 20 ccm rauchender Salpetersäure auf freiem Feuer in leisem Sieden erhalten. Nach 2 Stunden wurde der Kolbeninhalt in mit Eis gekühlte schweflige Säure eingetragen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält kleine, gelbliche Krystalle, die bei 206° schmelzen. Eine Analyse ergab Dijodnitrochinolin.

$C_9H_4J_2(NO_2)N$ . Ber. J 59.62. Gef. J 59.36.

Für Dijodnitrotoluchinolin lassen sich nur 57.7 pCt. J berechnen. Ein Jodmethylat konnte hier ebenfalls nicht erhalten werden.

Durch diese Versuche sind eine Reihe neuer Substitutionsproducte des Chinolins, Isochinolins, Toluchinolins gewonnen worden. Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, so weit als möglich die betr. Stellungsnachweise zu führen.

Freiburg i. B., im August 1900.

#### 469. H. A. D. Jowett: Ueber die Constitution des Pilocarpins.

(Eingegangen am 11. October.)

Da die HHrn. Pinner und Kohlhammer in zwei neulich veröffentlichten Abhandlungen (diese Berichte 33, 1424, 2357) verschiedene Einwände gegen meine Arbeit erhoben haben, finde ich mich gezwungen, Folgendes mitzuthemen.

Am 1. März habe ich der Chemischen Gesellschaft in London eine Arbeit eingereicht, in der ich die Eigenschaften der Jaborandi-alkaloide genau beschrieben habe.

In derselben Abhandlung wurden auch verschiedene vorläufige Experimente erwähnt, mit deren Hülfe ich festgestellt habe, dass die von Hardy und Calmels erhaltenen Resultate, sowie auch deren Schlussfolgerungen vollständig unrichtig sind. Es wurden ebenfalls

die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium erhaltenen, nicht-basischen Producte vorläufigerweise beschrieben, und die weitere Forschung in dieser Richtung vorbehalten. Ein Referat darüber ist in den »Proceedings of the Chemical Society« (16, 49) erschienen und die vollständige Arbeit, welche die Experimentaleinzelheiten, Analysen u. s. w. enthält, wurde einige Wochen später (1. April) in den Transactions (1900, 473) der Gesellschaft veröffentlicht. In ihrer am 28. Mai publicirten Abhandlung haben Pinner und Kohlhammer nur das kurze Referat und nicht die vollständige Arbeit citirt.

Am 7. Juni habe ich eine zweite Abhandlung auf demselben Gebiete der Chemischen Gesellschaft in London eingereicht, die in gleicher Weise, zuerst als kurzes Referat in den Proceedings (16, 123) und später (am 1. Juli) als vollständige Arbeit in den Transactions (1900, 851) publicirt wurde. In der in den Transactions publicirten Abhandlung habe ich die Eigenschaften der durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium erhaltenen stickstofffreien Säure genau beschrieben und eine Formel für dieselbe vorgeschlagen. Ich habe auch die anderen Oxydationsproducte identificirt, sowie die Existenz der Gruppen :NH und :NCH<sub>3</sub> in dem Pilocarpinmolekül nachgewiesen.

Es wurde ferner die Entstehung der Isobuttersäure durch Schmelzen des Pilocarpins mit Kali festgestellt, und die Analysen des Silbersalzes der Säure, deren Siedepunkt und andere Eigenschaften angegeben. Trotz alledem haben die HHrn. Pinner und Kohlhammer in ihrer zweiten, am 1. October publicirten Abhandlung (diese Berichte 33, 2357) wieder nur das kurze Referat meiner Arbeit citirt und gegen dieselbe eingewandt, dass ich keine Analysen, Experimentaleinzelheiten u. s. w. angegeben habe. Bei diesem Einwand berücksichtigten die Herren nicht, dass die der Londoner Chemischen Gesellschaft mitgetheilten Arbeiten zuerst nur als kurze Referate in den Proceedings publicirt werden, und erst später als vollständige Abhandlungen in den Transactions erscheinen. In den Proceedings werden nur die erhaltenen Resultate erwähnt, und die experimentellen Einzelheiten für die später erscheinende Abhandlung in den Transactions vorbehalten. In ihrer ausführlichen zweiten Mittheilung haben Pinner und Kohlhammer auch die Darstellung einer stickstofffreien Säure beschrieben, für welche sie eine Formel vorgeschlagen haben, die sich von der meinigen wesentlich unterscheidet.

Die von Pinner und Kohlhammer Piluvinsäure genannte Säure ist ohne Zweifel identisch mit dem von mir schon beschriebenen Product. Auf Grund der Analysenzahlen der Kalium-, Baryum- und Silber-Salze, sowie auch des Aethylesters, schreiben

Pinner und Kohlhammer der Piluvinsäure die Formel  $C_8H_{14}O_6$  zu, obgleich sie scheinbar nicht versucht haben, die amorphen Kalium- und Silber-Salze in reinem Zustande zu erhalten.

Nach meinen Versuchen müssen diese nach der von Pinner und Kohlhammer angewandten Methode dargestellten Salze noch mit kleinen Quantitäten von essigsauren Salzen verunreinigt sein, und Pinner und Kohlhammer geben sogar an, dass das von ihnen aus dem Kaliumsalz dargestellte Silbersalz nicht ganz stickstofffrei ist, sondern etwa 0.4 pCt. Stickstoff enthält.

Der Aethylester vom Sdp.  $293^{\circ}$  (755 mm) ist das einzige Product, das sie einem Reinigungsprocess unterworfen haben; die von ihnen angegebenen Ziffern stimmen auf die Formel eines Diäthylesters,  $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ , sind aber doch von den von meiner Formel  $C_9H_{14}O_4$  verlangten Zahlen nicht sehr entfernt. Für diesen Ester gab ich den Sdp.  $299^{\circ}$  an.

Es ist schade, dass Pinner und Kohlhammer eine Kritik gegen meine Arbeit erheben, ohne die vollständige Abhandlung gelesen zu haben, sonst hätten sie ersehen können, dass ich den Ester nicht nur im Vacuum, sondern auch unter gewöhnlichem Drucke destillirt habe, bis ein Product mit constantem Siedepunkt erhalten wurde, zu welchem Zwecke ich grosse Quantitäten von werthvollen Materialien verbraucht habe.

Eine Anzahl von Analysen sind in meiner Arbeit angegeben, und sie stimmen ganz genau auf die von meiner Formel verlangten Zahlen.

$C_9H_{14}O_4$ . Ber. C 58.07, H 7.53.

$C_{12}H_{20}O_5$ . Ber. » 59.02, » 8.20.

Mittel. Gef. » 58.26, » 7.73.

Ferner habe ich die freie Säure, und zwar in reinem Zustande, erhalten. Durch Destillation gereinigt und analysirt ergab sie folgende Zahlen:

$C_7H_{10}O_4$ . Ber. C 53.16, H 6.33.

$C_8H_{12}O_5$ . Ber. » 51.06, » 6.38.

Gef. » 52.48, » 6.65.

Ich habe auch die Säure titirt und festgestellt, dass sie ohne Zweifel eine monobasische Lactonsäure ist, was im Einklang mit der Thatsache steht, dass Pilocarpin auch ein Lacton ist, und dass der Lactoncomplex des Alkaloids in der stickstofffreien Säure noch unverändert vorhanden ist.

Den HHrn. Pinner und Kohlhammer ist es nicht gelungen, die freie Säure zu isoliren, und die Annahme, dass der von ihnen dargestellte Ester der Ester einer zweibasischen Säure sei, wird durch die experimentellen Thatsachen garnicht gestützt. Die lactonartige Natur der Säure wurde von mir durch andere Reactionen

(Einwirkung von  $PBr_5$  u. s. w.) nachgewiesen. Die Baryum- und Silber-Salze wurden auch von mir dargestellt. Da es mir aber nicht gelungen war, die Reinheit derselben festzustellen, habe ich die Analysenzahlen nicht publicirt.

Zum Schlusse möchte ich hinzufügen, dass die Hauptschwierigkeit der Untersuchung in der Darstellung der verschiedenen Producte in reinem Zustande bestand; ich habe keine Resultate publicirt, ohne mich zuerst überzeugt zu haben, dass ich ganz reine Substanzen in Händen hatte.

London, 9. October 1900.

#### 470. Julius Dünkelsbühler: Ueber Hydrinden.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. October.)

Seit einiger Zeit bin ich mit einer Bearbeitung des Hydrindens beschäftigt.

Eine Veröffentlichung der bisher gewonnenen Resultate war bisher nicht beabsichtigt, doch sehe ich mich durch eine kürzlich erschienene Publication von J. Moschner<sup>1)</sup> veranlasst, wenigstens ganz kurz den Weg zu skizziren, welchen ich beschritten habe und weiter zu verfolgen gedenke.

Ich bin bei meiner Untersuchung einerseits von hydrindensulfosaurem Natrium, andererseits von reinem Hydrinden ausgegangen.

Beide Präparate wurden von der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogen.

Die Alkalischemelze des hydrindensulfosauren Natriums ergab mir das inzwischen von Moschner (l. c.) beschriebene Oxyhydrinden. Ich möchte den Angaben Moschner's nur hinzufügen, dass ich die beste Ausbeute erhielt, wenn ich die Schmelze  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf 290—300° hielt.

Das Oxyhydrinden habe ich, noch bevor die citirte Abhandlung erschien, der Nitrirung unterworfen, und zwar habe ich die Methode angewendet, welche gewöhnliches Phenol in ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitrophenol verwandelt.

Je 2 g fein gepulvertes Oxyhydrinden wurden in ein mit Wasser gekühltes Gemisch von 3.6 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 und 8 g Wasser langsam unter Schütteln eingetragen. Das dabei erhaltene dunkle Oel wurde von der Säure abgetrennt, mit Wasser

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 737.