

Die krystallographische Untersuchung, welche zur Bestätigung der Identität ausgeführt wurde, ergab gute Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Villiers.

	Messung von Villiers	Berechnet.	Neue Messung.
mm	126° 30'	—	127° 50'
mg ₁	116° 40'	116° 45'	—
e ₁ g ₁	124° 50'	124° 53'	—
e ₁ m	105° 10'	104° 55'	104° 46'
e ₁ e ₁	110° 14'	—	110° 15'

Zur Ergänzung der Beschreibung der Trithionate sei angeführt, dass man mit Mercurinitrat einen schmutzig grünlich-braunen Niederschlag erhält, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit schwarz färbt und dann beim Kochen weiss wird.

Hr. Dr. Charles Hollander hat mir bei dieser und den beiden voranstehenden Arbeiten ausgezeichnete Unterstützung geleistet, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

328. Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer: Ueber Verbindungen des Acetessigesters und Acetylacetons mit Metallchloriden.

[III. vorläufige Mittheilung: Ueber Molekularverbindungen anorganischer Halogenide¹⁾.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 30. März 1903.)

In Fortsetzung der Versuche über die Molekularverbindungen des Antimonpentachlorides mit sauerstoffhaltigen, organischen Körpern sind in der letzten Zeit die analogen Reactionen anderer Metallchloride und Bromide, wie des Wolframs, Molybdäns²⁾, Siliciums, Titans³⁾, Zinns⁴⁾, Thoriums, Bors³⁾, Eisens und Platins eingehender untersucht worden; weiterhin ist dann die Fähigkeit solcher organischer Körperklassen, die in den ersten Arbeiten noch nicht berücksichtigt waren, zur Bildung dieser Molekularverbindungen studirt worden. Ueber die Resultate dieser Untersuchungen soll demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

¹⁾ I. und II. Mittheilung, diese Berichte 34, 3377 [1901]; 35, 1115 [1902].

²⁾ Inaugural-Dissertation B. Kalischer, Berlin 1902.

³⁾ Untersucht von L. Singer, inger. als Dissertation, Budapest 1903.

⁴⁾ Inaugural-Dissertation H. Aron, Berlin 1903.

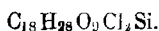
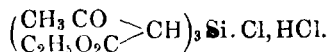
Die kürzlich erschienenen Arbeiten von W. Dilthey¹⁾ über Siliciumverbindungen, in denen ein neues, auch bei unseren Versuchen erhaltenes Reactionsproduct des Siliciumtetrachlorides mit Acetylaceton zum ersten Mal beschrieben ist, veranlasst uns, unsere bei der Einwirkung von verschiedenen Metallchloriden auf Acetylaceton und Acetessigester beobachteten Verbindungen vorläufig zu beschreiben, zumal wir auf Wunsch des Hrn. Dilthey, der speciell die Reactionen der 1.3-Diketone eingehender untersuchen will, bei unseren weiteren Versuchen die Bearbeitung anderer Vertreter dieser Körperklasse nach Möglichkeit vermeiden wollen.

Siliciumtetrachlorid. Zu einer am Rückflusskühler siedenden ätherischen Lösung von einem Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid wurde allmählich eine ätherische Lösung von drei Mol.-Gew. Acetylaceton zugesetzt. Nach dem Eintreten einer von starkem Aufkochen begleiteten Reaction wurde das Gemisch bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht, und es schied sich dabei ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Die Analyse der Substanz führte zu denselben Werthen, wie sie Dilthey inzwischen veröffentlicht hat, sodass die von ihm angenommene und durch die Darstellung verschiedener Doppelsalze gestützte Formel



wohl sichergestellt ist.

Eine ganz analoge Verbindung erhält man bei der Einwirkung des Siliciumtetrachlorides auf Acetessigester. Hier krystallisiren aus der zuerst klaren, ätherischen Lösung nach kurzem Stehen in der Kälte schöne, zu Drusen vereinigte Prismen in quantitativer Ausbeute. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 96—98°, ist in trockenem Chloroform löslich und zersetzt sich in kaltem Wasser in Acetessigester und colloïdale Kieselsäure,



Ber. Si 5.83, Cl 14.56, C 44.32, H 6.15.

Gef. » 5.85, 5.93, 5.80, » 14.50, 14.56, 14.32, » 44.18, » 6.38.

Ganz analoge Verbindungen wurden bei Anwendung von Siliciumtetrabromid erhalten; sie sollen in der späteren Veröffentlichung beschrieben werden.

Titantetrachlorid: Lässt man reines Titantetrachlorid langsam in ganz trocknen, mit Eis gekühlten Aether einfließen, so bildet sich unter starker Reactionswärme die gut krystallisirende, aber un-

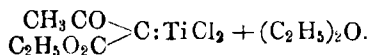
¹⁾ Diese Berichte 36, 923, 1595 [1903].

beständige Molekularverbindung der beiden Körper. Ueberschichtet man dieselbe mit einem Ueberschuss von trockenem Aether und setzt langsam unter häufigem Umschwenken eine Lösung von einem Mol.-Gew. Acetylaceton in trockenem Aether hinzu, so scheidet sich unter schwacher Säureentwicklung und unter Auflösung des Aether-Titantetrachlorides ein tiefziegelrother, krystallinischer Niederschlag ab. Kocht man die Aethersuspension einige Zeit am Rückflusskühler, so krystallisirt nach einigem Stehen der erhaltenen purpurrothen Lösung dieselbe Verbindung in tiefrothen, grossen Prismen. Der Körper ist ziemlich luftbeständig, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und den meisten anderen Solventien. Beim Verdampfen dieser Lösungsmittel wird die Verbindung jedoch nicht in der früheren Gestalt wiedererhalten, sondern es scheidet sich meist ein gelber, krystallinischer, ziemlich hygroskopischer Körper ab, der noch eingehender untersucht werden soll. Erklärlich ist diese Erscheinung dadurch, dass nach der Analyse die gut krystallisirende, rothe Verbindung Aether enthält; derselbe konnte allerdings bisher direct noch nicht nachgewiesen werden, da die Verbindung sich selbst beim gelinden Erwärmen vollständig zersetzt.



$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}_3\text{Ti}$.	Ber. Ti 14.66,	Cl 32.45,	C 32.98, H 5.19.
	Gef. » 15.47, 15.24,	» 30.27, 29.44,	» 33.45, » 5.90.

Liess man auf analoge Weise eine ätherische Lösung von Acetessigester auf Aether-Titantetrachlorid einwirken, so erhielt man einen tiefrothen, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus schön ausgebildeten, bei durchfallendem Lichte gelben Rhomboëdern bestand. Dieselbe Verbindung wurde in grossen, sehr schönen Krystallen erhalten, wenn die ätherische Suspension längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wurde, bis eine tiefrothe, klare Lösung erhalten war. Auch diese Verbindung ergab beim Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln einen gelben, hygroskopischen Körper, und sie enthielt ebenfalls nach der Analyse ein Molekül Aether. Die Analyse führte zu einer der Zusammensetzung der Acetylacetonverbindung nicht ganz analogen Formel.

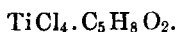


$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Ti}$.			
Ber. Ti 14.98,	Cl 22.12,	C 37.39,	H 5.60.
Gef. » 15.34, 15.14,	» 20.67, 20.93, 20.45, 19.24,	» 37.53, 36.34,	» 4.85, 4.77.

Die gefundenen Analysenwerthe der beiden beschriebenen Titanverbindungen weichen zum Theil von den auf die angenommenen einfachen Formeln berechneten Werthen nicht unwesentlich ab. Sie stim-

men viel besser auf complicirte Formeln, nach denen beide Körper Doppelverbindungen von salzsaurem Titanacetylaceton bzw. Titanacetessigester mit der sehr beständigen Titan-tetrachloridätherverbindung wären, doch hat sich die Berechtigung einer solchen Auffassung experimentell bisher noch nicht beweisen lassen.

Wendet man bei der Einwirkung von Titanchlorid andere Lösungsmittel an als Aether, so verläuft die Reaction unter Bildung ausserordentlich zersetzlicher Verbindungen wesentlich anders. So entsteht bei Zusatz von Acetylaceton zu einer Lösung des Chlorides in Chloroform sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der an der Luft unter Salzsäureentwicklung augenblicklich zerfliesst. Die Analyse stimmt annähernd auf die Formel einer Molekularverbindung



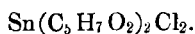
Ber. Ti 15.86, Cl 48.96.
Gef. » 15.93, 16.08, » 45.28, 46.01.

Setzt man zur Chloroformlösung dieses Körpers einige Tropfen Aether, so fällt die oben beschriebene Verbindung sogleich als tiefrothes Krystallpulver aus.

Zinntetrachlorid. Auch hier verläuft die Einwirkung auf Acetylaceton sowohl wie auf Acetessigester stufenweise, indem sich zuerst in der Kälte offenbar Molekularverbindungen bilden, die beim Erwärmen in beständigere Körper übergehen.

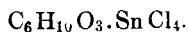
Eine Lösung von Acetylaceton in wasserfreiem Aether scheidet bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Zinntetrachlorid unter äusserer Kühlung in einem Eiskochsalzgemische sofort ein helles Oel ab, das beim Umschwenken krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist aber so hygroscopisch, dass übereinstimmende Analysenwerthe nicht erhalten werden konnten; doch sprechen die Eigenschaften des Körpers dafür, dass eine Molekularverbindung des Tetrachlorides mit Acetylaceton vorliegt.

Wird die Reaction jedoch in der Siedehitze ausgeführt, so bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure die sehr beständige, auch von Diltbey erhaltene Verbindung



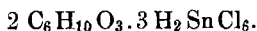
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Sn}$. Ber. Sn 30.58, Cl 18.32, C 30.98, H 3.61.
G.f. » 30.61, 30.25, » 20.05, 20.11, » 30.65, » 3.54.

Lässt man unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von Zinntetrachlorid auf eine ätherische Lösung von Acetessigester einwirken, so fällt sofort ein aus kleinen Tafeln bestehender, schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus. Der Körper ist eine Molekularverbindung der Zusammensetzung



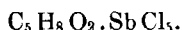
Ber. Sn 30.35, Cl 36.36, C 18.44, H 2.56.
 Gef. » 30.06, 30.49, » 38.09, 37.89, » 18.43, 18.77, » 2.72, 2.74.

Wurde dieselbe Reaction in Chloroformlösung und unter Sieden am Rückflusskühler ausgeführt, so entwichen grosse Mengen Salzsäure, und es schieden sich dann kleine, unregelmässig begrenzte, weisse Tafeln ab. Die Analysen dieses Körpers, der mehrere Male dargestellt wurde, stimmten am besten auf die Formel



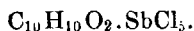
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{Sn}_3\text{Cl}_{18}$. Ber. Sn 28.37, Cl 50.92.
 Gef. » 28.87, 28.56, 28.25, » 50.13, 49.72, 49.83.

Antimonpentachlorid: Setzt man unter Eiskühlung eine Lösung von 1 oder 2 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid in trockenem Kohlenstofftetrachlorid zu einer ebensolchen Lösung von einem Mol. Gew. Acetylaceton, so scheidet sich sofort ein aus feinen, hellgelben Nadeln bestehender Niederschlag ab, der an der Luft leicht Salzsäure abgibt. Die Analyse führt zur Formel einer Molekularverbindung



Ber. Sb 30.19, Cl 44.65.
 Gef. » 30.21, 30.32, » 44.06, 43.79, 43.74.

Eine ganz analoge Verbindung erhält man in gelben, luftbeständigen Nadeln bei Anwendung von Benzoylaceton,



Ber. Sb 26.09, Cl 38.70.
 Gef. » 26.85, » 38.86, 38.57.

Lässt man Acetylaceton und Antimonpentachlorid in molekularen Mengen in ätherischer Lösung unter Eiskühlung auf einander einwirken, so fällt sofort eine Verbindung in weissen, mikroskopischen Tafeln aus, die aber durch ihre grosse Zersetzlichkeit sich der Analyse entzieht.

Setzt man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid in Chloroform 2 Mol.-Gew. Acetylaceton, so entsteht eine tiefrothe Lösung, die am Rückflusskühler gekocht wird, so lange noch Salzsäure entweicht. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich gelbe, prismatische Nadeln aus, die, aus einem Gemische von 1 Th. Benzol und 2 Th. Ligroin umkrystallisirt, eine glänzend gelbe Farbe zeigen. Schmp. 127°. Luftbeständig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Benzol, Chloroform. Die Analyse führte zu der Formel:

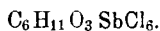


$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{SbCl}_4$. Ber. Sb 33.24, Cl 39.33, C 16.34, H 1.94.
 Gef. » 33.91, 34.14, » 39.19, 39.07, » 16.48, » 2.20.

Sehr merkwürdig verläuft die Reaction zwischen Antimonpentachlorid und Acetessigester. Mischt man molekulare Mengen beider

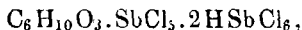
Substanzen in Aether unter starker Eiskühlung, so fällt unter sehr heftiger Reaction sofort ein mikrokrystallinischer, weisser, sehr zersetzlicher Körper aus.

Die mehrfach dargestellte Verbindung gab stets auf die folgende Formel stimmende Analysenwerthe:



Ber. Sb 25.86, Cl 45.91, C 15.52, H 2.37.
Gef. » 25.64, 25.21, 25.92, 26.14, » 44.61, 44.54, 44.95, » 15.50, » 2.63.

Verwendet man als Lösungsmittel Chloroform, so erhält man eine gelbrothe, klare Lösung, aus der sich beim Stehen in der Kälte, unter Ausschluss von Feuchtigkeit, gelbe, durchsichtige, prismatische Krystalle abscheiden. Dieselben geben an der Luft schnell Salzsäure ab. Die untereinander übereinstimmenden Analysenwerthe verschiedener Präparate führen zu einer sehr complicirten Formel

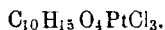
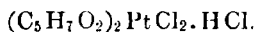


deren Erklärung noch nicht möglich ist¹⁾.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 \text{Sb}_3\text{Cl}_{17}$. Ber. Sb 32.85, Cl 55.09.
Gef. » 32.69, 32.84, 33.42, » 54.76, 54.89, 54.67.

Versucht man, die Reaction zwischen Antimonpentachlorid und Acetessigester in der Siedehitze verlaufen zu lassen, so erhält man unter Reduction des Pentachlorides nur Zersetzungsproducte.

Platintetrachlorid. Reines Platintetrachlorid, dargestellt nach einer später zu beschreibenden Methode durch Erhitzen von Platinchloridchlorwasserstoffsäure im Chlorstrom, löst sich bei mässigem Erwärmen mit tiefrother Farbe in Acetylaceton auf. Aus dieser Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen purpurrothe, luftbeständige Nadeln aus, die, auf Thon getrocknet, analysirt wurden. Dieselbe Verbindung erhält man bei Zusatz von wasserfreiem Aether zu der Lösung als ein mikrokrystallinisches, tiefbraunes Pulver. Die Analysen führten zu der Formel:



Ber. Pt 40.25, Cl 21.98, C 24.77, H 3.09.
Gef. » 40.88, 39.42, » 23.26, 23.96, » 25.31, 25.36, » 3.33, 3.23.

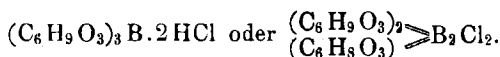
Die Verbindung war in den bisher angewendeten Lösungsmitteln unlöslich, und konnte deswegen nicht gereinigt werden. Sie soll noch eingehender untersucht werden, besonders in Rücksicht auf etwaige

¹⁾ Die in der zweiten Mittheilung (diese Berichte 35, 1129 [1902]) für diese Verbindung angegebene Formel beruht auf einer falschen Chlorbestimmung und ist demgemäss zu streichen.

Beziehungen zu den von A. Werner beschriebenen Acetylacetonverbindungen des zweiwerthigen Platins¹⁾.

Bortrichlorid. Bortrichlorid verhält sich in ätherischer Lösung sowohl gegen Acetylaceton wie gegen Acetessigester genau wie Siliciumtetrachlorid. Mit Ersterem bildet es eine weisse, mikrokrySTALLINISCHE, mit Letzterem eine aus schönen, zu Drusen vereinigten, weissgelben Nadeln bestehende Verbindung. Beide gleichen in ihrem Aeusseren vollständig den Siliciumverbindungen.

Mangels einer zuverlässigen Borbestimmung in diesen Körpern war es bisher noch nicht möglich, mit Sicherheit ihre Zusammensetzung zu ermitteln. Die erhaltenen Werthe lassen für die Acetessigester-Verbindung die folgenden beiden Formeln zu:



$C_{18} H_{26} O_9 B_2 Cl_2$.	Ber. C 45.09,	H 5.43,	Cl 14.82.
$C_{18} H_{29} O_9 BCl_2$.	Ber. » 45.70,	» 6.20,	» 15.10.
	Gef. » 43.91, 43.94,	» 5.98, 6.06,	» 14.34, 14.51.

In ähnlicher Weise schwanken noch die Werthe für die Acetylacetonverbindung. Die Untersuchung dieser Körper wird noch fortgesetzt.

Berlin N., 27. Mai 1903. Wissenschaftlich-chem. Laboratorium.

329. John J. Abel: Weitere Mittheilungen über das Epinephrin.

[Aus dem pharmakologischen Institut der Johns Hopkins-Universität, Baltimore Md. Mit Unterstützung der »Carnegie-Institution«.]
(Eingeg. am 16. Mai 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Es ist die Absicht dieser Arbeit, die Resultate einiger neuer Beobachtungen über das Epinephrin — das blutdrucksteigernde Princip der Nebennieren — wiederzugeben.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde diese Substanz als unbeständig, basisch, von alkaloidartiger Natur beschrieben und ihr die Formel $C_{17} H_{15} NO_4$ zugetheilt. Später stellte es sich herans, dass diese Form des Epinephrins sowie alle seine Derivate ein Benzoylradical enthielten, das bei dem bis dahin benutzten Process der Darstellung des Epinephrins aus der Drüse sich der Verseifung entzogen hatte³⁾. Wird dieses Benzoylradical von der ursprünglichen Formel

¹⁾ Diese Berichte 34, 2584 [1901].

²⁾ Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiol. Chemie 28, 318.

³⁾ The Johns Hopkins Hospital Bulletin 12, 337.