

In der Hoffnung, die Frage entscheiden zu können, haben wir zwei Molekulargewichts-Bestimmungen mit Curcumin in siedendem Aceton ausgeführt.  $K = 1670$ .

0.0861 g Sbst. in 48 g Aceton: 0.015<sup>0</sup> Depression. — 0.2317 g Sbst. in 48 g Aceton: 0.040<sup>0</sup> Depression.

$C_{14}H_{14}O_4$ . Ber. 246. —  $C_{21}H_{20}O_6$ . Ber. 368. — Gef. 199.7, 201.5.

Hierzu fügen wir die Molekulargewichtsbestimmung mit Rosocyanin und die Analyse seines  $NH_4$ -Salzes aus der vorstehenden Abhandlung.

$C_{14}H_{14}O_4$ . Ber. Mol.-Gew. 246. Gef. Mol.-Gew. 248.

$C_{21}H_{20}O_6$ . » » » 368.

$C_{14}H_{13}O_4.NH_4$ . Ber. N 5.32. Gef. N 4.91.

$C_{21}H_{19}O_6.NH_4$ . » » 3.64.

Diese Resultate sprechen so sehr zu Gunsten von  $C_{14}H_{14}O_4$ , dass man annehmen muss, dass sich das Curcumin bei der Zeisel'schen Methoxyl-Bestimmung, der einzigen Grundlage für die Formel  $C_{21}H_{20}O_6$ , anomal verhält. Um diese Annahme zu prüfen, studiren wir jetzt die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Curcumin. Wir hoffen, die Formel bald definitiv feststellen zu können und auch über die Natur des noch unbekanntes Theiles der Curcumin-Seitenkette Aufschluss zu gewinnen.

Cambridge (Amerika), Harvard-University, 19. Juni 1905.

#### 475. H. Fühner: Zur Thalleiochinreaction des Chinins und der Kynurensäurereaction von Jaffé.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juli 1905.)

[Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Wien.]

Die Thalleiochinreaction des Chinins wurde von Skraup<sup>1)</sup> auf den im Chininmolekül enthaltenen *p* Chinanisolcomplex zurückgeführt. Nun giebt aber nicht nur das Chinin, sondern auch das Cuprein, welches an Stelle der Methoxylgruppe die Hydroxylgruppe besitzt, genannte Reaction, was a priori wahrscheinlich machte, dass auch das *p*-Oxychinolin selbst sie geben werde, eine Voraussetzung, welche ich in der That bestätigt fand.

Um einen Beitrag zum Verständniss der Thalleiochinreaction zu liefern, untersuchte ich die Einwirkung von Chlor auf *p*-Oxychinolinchlorhydrat in wässriger Lösung.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 6, 764 [1886].

Leitet man Chlor in eine eiskühlte Lösung von reinem *p*-Oxychinolinchlorhydrat, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure und Kali getrocknet und aus Petroläther umkrystallisirt. Nahezu farblose Prismen mit zugespitzten Enden oder Tafeln mit abgestumpften Ecken. Schmp. 58°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Lösen in heissem Wasser Gelbfärbung, bei längerem Stehen Rothfärbung. Hierbei findet Abspaltung unterchloriger Säure statt. Das nicht getrocknete Präparat bräunt sich an der Luft. Löst man in Aceton oder Eisessig und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so fällt ein blassgelb gefärbtes Chlorhydrat krystallinisch aus. Namentlich aus Eisessig schön ausgebildete Würfel. Bei 180° beginnt Rothfärbung, Schmelzpunkt über 240° unter Zersetzung. Die Lösungen von Base und Chlorhydrat werden durch Soda und Aetzkalkalien braun, durch Ammoniak rein grün oder blau gefärbt.

Die Analysenwerthe stimmen auf ein Dichlor-*p*-oxychinolin. Das Product ist aber nicht identisch mit diesem von Zincke<sup>1)</sup> beschrieben, sondern es besitzt Ketonform und ist das von Zincke vergeblich gesuchte 5.5-Dichlor-6-ketochinolin. Beim Zusammenbringen mit Ammoniak entsteht wahrscheinlich intermediär das von Mathäus<sup>2)</sup> beschriebene 5.6-( $\beta$ )-Chinolinchinon, welches mit Ammoniak dieselbe Grünfärbung giebt.

Behandelt man *p*-Chinanolchlorhydrat und Chininchlorhydrat mit Chlor in gleicher Weise, so entstehen ebenfalls krystallinische Producte, welche aber beim Auswaschen mit Wasser leicht wieder zerfallen.

Eine ähnliche Function wie der *p*-Stellung scheint der  $\gamma$ -Stellung des Chinolins eigen zu sein. Verdampft man etwas  $\gamma$ -Oxychinolin mit Kaliumchlorat und Salzsäure zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Ammoniak, so färbt sich die Masse erst braun, dann grün und blau. Diese Reaction wurde von Jaffé<sup>3)</sup> für die Kynurensäure ( $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -chinolincarbonsäure) angegeben. Sie gelingt aber ebenso mit dem  $\gamma$ -Oxychinolin (Kynurin) selbst. Behandelt man *p*-Oxychinolin in gleicher Weise, so zeigen sich ähnliche Färbungen, nur ist die Braunfärbung nicht so deutlich; *o*-Oxychinolin hingegen zeigt sehr rasch vorübergehende Grünfärbung und dann beständige Braunfärbung. Die Jaffé'sche Reaction ist also nicht so eindeutig, wie die Thalleiochinreaction, welche nur *p*-Oxyderivaten des Chinolins zuzu-

1) Ann. d. Chem. 264, 213. 2) Diese Berichte 21, 1887 [1888].

3) Zeitschr. für physiol. Chem. 7, 399 [1882].

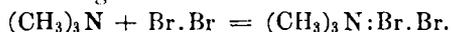
kommen scheint; typisch ist für die Jaffé'sche Reaction, dass sie nur beim Uebergiessen des Trockenrückstandes mit Ammoniak zu Stande kommt, dass es aber nicht gelingt, eine Grünfärbung durch Ammoniak in der Lösung des Rückstandes zu erzeugen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass sich der Harn von Versuchsthiereu, denen ich Chinolin beigebracht hatte, nach dem Kochen mit Salzsäure beim Schütteln mit Ammoniak grün färbte.

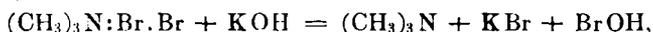
476. John Cannell Cain:  
Zur Constitution der Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 5. Juli 1905.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> wurde von Hantzsch gezeigt, dass sich die Reactionen der Dibromide tertiärer Amine  $R_3N \cdot Br_2$ , nach der üblichen Ammoniumtheorie nicht erklären lassen, wohl aber nach der Werner'schen Theorie. Die Reactionen der genannten Substanzen lassen sich indessen sehr leicht mit Hülfe der von mir im vorigen Jahre veröffentlichten<sup>2)</sup> Theorie der Ammoniumsalze erklären. Die Additionsproducte aus tertiären Aminen wurden nach Hantzsch und Graf (loc. cit., S. 2154) durch directe Vereinigung des Amins mit dem Halogen erzeugt; ihre Constitution ist daher nach meiner Theorie die folgende:

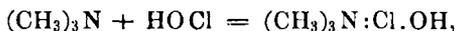


Bei der Einwirkung von Alkali muss die Doppelbindung aufgespalten werden, und die Theorie lässt den folgenden Reactionsverlauf erwarten:



wobei die unterbromige Säure natürlich mit dem Amin weiter reagiren kann. Wie Hantzsch und Graf gezeigt haben, ist dies der thatsächliche Verlauf der Reaction.

Die Bildung des Willstätter'schen Dimethylchloramins erklärt sich in der folgenden einfachen Weise: Trimethylamin und unterchlorige Säure vereinigen sich zunächst direct:



und das Additionsproduct verwandelt sich in Willstätter's Dimethylchloramin:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2164 [1905].

<sup>2)</sup> Memoirs Manchester Lit. and Phil. Soc. 48, No. XIV [1904]; Centralbl. 1904, II, 756.