

und in guter Ausbeute isolieren. Zur vollständigen Reinigung wird es in verdünnter, kalter Sodalösung aufgelöst und dann mit Essigsäure wieder ausgefällt. Man erhitzt nach der Fällung zum Sieden, filtriert heiß und wäscht erst mit warmem, schwach essigsäurehaltigem, dann mit kaltem Wasser aus.

Man erhält so ein intensiv gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser, Alkohol und Benzol kaum löslich ist und bei hoher Temperatur verkohlt. Die Verbindung ist aschefrei; ihren sauren Charakter beweist sie durch die Löslichkeit in Natronlauge, Soda und Ammoniak; diese Lösungen sind farblos und werden durch Erwärmen — die ammoniakalische ausgenommen — rasch verändert.

Daß die Verbindung die oben angegebene Konstitution einer substituierten Aldehydammoniak-Bisulfitverbindung hat, geht daraus hervor, daß sie sich durch Erwärmen mit Säuren leicht in ihre näheren Komponenten zerlegen läßt. Erwärmt man z. B. einige Minuten mit verdünnter Salzsäure zum Sieden, so macht sich der Geruch nach Schwefligsäure bemerkbar, während die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin und Natriumacetat einen reichlichen Niederschlag von Glyoxalosazon gibt. Wird ein anderer Teil der Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und ausgeäthert, so enthält die ätherische Lösung reines Amidochinolin vom Schmp. 114°.

Zur Analyse wurde bei 90° getrocknet.

$C_{20}H_{18}N_4S_2O_6$. Ber. C 50.63, H 3.80, N 11.82.
Gef. » 50.58, » 4.20, » 12.06.

Freiburg i. B.

240. O. Emmerling: Zur Kenntnis des Euphorbons.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1908.)

Es liegen über das Euphorbon, den charakteristischen Bestandteil des Euphorbiumharzes, eine Anzahl von Untersuchungen vor, deren Abschluß die im Jahre 1905 erfolgten Mitteilungen von Tschirch und Paul¹⁾ bilden. Letztere konnten die Angaben früherer Autoren ergänzen und richtig stellen. Dies gilt besonders bezüglich der Formel

¹⁾ W. Paul, Studien über das Euphorbium. Dissertation, Berlin 1905, und Tschirchs Handbuch über die Harze. Dasselbst ist auch die frühere Literatur angegeben.

für das Euphorbon. Dieselbe war von Flückiger zu $C_{26}H_{22}O_2$, von Hesse zu $C_{15}H_{24}O$, von Ottow zu $C_{27}H_{44}O$ angenommen worden, während Tschirch und Paul die Formel $C_{30}H_{48}O$ aufstellen. Die Ottowsche würde der des Cholesterins sehr nahe stehen, ein Phytosterin von der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O$ hat Windaus¹⁾ aus den Calabarbohnen isoliert.

Da ich Gelegenheit hatte, den Milchsaft der *Euphorbia canariensis* zu untersuchen, in welchem Euphorbon in erheblicher Menge und verhältnismäßig rein vorkommt, und weil noch mancherlei Widersprüche in der Chemie des Euphorbons herrschen, habe ich dasselbe einer erneuten Untersuchung unterzogen und kann auch die Befunde von Tschirch und Paul nicht in allen Punkten bestätigen. Leider stand mir der Saft der erwähnten *Euphorbia* nur in geringer Menge zur Verfügung, und ich bin daher zur Darstellung des Euphorbons ebenfalls vom käuflichen Euphorbiumharze ausgegangen.

Die Vorschriften von Tschirch und Paul erscheinen mir die besten, besonders wenn man das Rohmaterial nicht mit heißem, sondern mit kaltem Petroläther extrahiert, denn, wie auch frühere Untersucher fanden, das Euphorbon ist gegen Wärme recht empfindlich und gibt leicht harzartige, nicht krystallisierende Modifikationen oder Umwandlungsprodukte. Am reinsten erhielt ich das Euphorbon, wenn die beim freiwilligen Verdunsten der Petroläther-Auszüge bleibenden Rückstände aus kaltem Methylalkohol und zuletzt wiederholt aus Aceton umkrystallisiert wurden; die best ausgebildeten Krystalle, welche aber oft weniger rein sind, entstehen bei sehr langsamem Verdunsten einer Lösung in Essigester.

Ich habe auch versucht, die Eigenschaft des Euphorbons, mit Eisessig eine lockere Verbindung einzugehen, zur Reinigung zu benutzen, indem ich in warmem Eisessig löste und die beim Erkalten erstarrte Masse scharf absaugte, mit Eisessig wusch und die Verbindung durch Methylalkohol zerlegte, aber die Verluste sind hierbei sehr bedeutend.

Das auf verschiedene Weise erhaltene Euphorbon schmolz bei 115—116°, begann jedoch stets mehrere Grade früher, weich zu werden.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die von Paul aufgestellte Formel $C_{30}H_{48}O$. Man erhält nur richtige Zahlen, wenn man sehr langsam und mit Bleichromat verbrennt; darin mag wohl zum großen Teil der Grund liegen, daß frühere Beobachter vielfach wesentlich niedrigere Werte, besonders für Kohlenstoff, gefunden haben, indem sie bei der Analyse Kupferoxyd verwendeten.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4378 [1906].

Spezifische Drehung.

Ottow gibt die spezifische Drehung des Euphorbons zu $[\alpha]_D^{15} = +16.82^\circ$ an. Auffallenderweise erwies sich die Substanz, welche Tschirch und Paul in Händen hatten, optisch inaktiv. Ich fand das Euphorbon aktiv und das Drehungsvermögen fast genau dem von Ottow angegebenen entsprechend.

Eine 3.016-prozentige Lösung in Chloroform drehte im 100-mm-Rohr $+0.73^\circ$. Spez. Gew. der Lösung 1.4704 bei 15° . Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{15} = +16.46^\circ$.

Euphorbon-benzoat.

Tschirch und Paul versuchten auf verschiedenem Wege, das Euphorbon zu benzoilieren, aber weder die Schotten-Baumannsche, noch die Pyridinmethode führte zu einem bestimmten Benzoylderivat, auch gelang es den Autoren nicht, unter allen Umständen und mit Sicherheit durch Verseifen des Produkts Benzoesäure nachzuweisen. Ich habe gefunden, daß zwar nach Schotten-Baumann die Benzoylierung nur schlecht gelingt, daß dagegen durch Erhitzen von Euphorbon mit Benzoesäureanhydrid sowohl, wie nach der Pyridinmethode leicht ein Benzoylderivat entsteht, welches durch Verseifen mit alkoholischem Kali leicht Benzoesäure abspaltet, welche unter allen Umständen nachzuweisen ist.

1. 10 g Euphorbon wurden mit 10 g Benzoesäureanhydrid im Ölbad 5 Stunden auf 160° erhitzt, die zähe, braune Masse nach dem Erkalten mit wenig Methylalkohol verrieben, wobei sie fest und bröcklich wird. Sie wurde sodann mit Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen, das Ungelöste wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zuletzt mit schwacher Sodalösung gewaschen. In wenig Äther gelöst und mit Alkohol versetzt, erstarrt die Lösung zu einer breiigen Masse, welche krystallinisch erscheint, in Wirklichkeit jedoch unter dem Mikroskop deutliche Krystallform nicht erkennen läßt.

Die Substanz ist leicht in Äther, Aceton, Petroläther Essigäther, schwerer in kaltem, leichter in heißem Methylalkohol löslich. Schmp. $128-130^\circ$.

0.1544 g Sbst.: 0.4752 g CO_2 , 0.1385 g H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{47}(\text{O}.\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5)$. Ber. C 84.09, H 9.84.

Gef. » 83.98, » 9.97.

2. 5 g Euphorbon wurden in 30 g Pyridin gelöst und tropfenweise unter Abkühlen in Eis mit 2.5 g Benzoylchlorid versetzt. Die mit Krystallen erfüllte Flüssigkeit wurde nach fünfstündigem Stehen in abgekühlte, verdünnte, überschüssige Schwefelsäure gegossen und ausgeäthert. Der ätherischen Flüssigkeit wurde durch Schütteln mit sehr schwacher Lösung von Natriumbicarbonat die überschüssige Benzoesäure entzogen, worauf sie der freiwilligen

Verdunstung überlassen wurde. Der anfangs weiche Rückstand wurde einige Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Er hatte die oben angegebenen Eigenschaften des Euphorbonbenzoats. Die Ausbeute nach dieser Methode ist wesentlich besser, weil beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäureanhydrid ein großer Teil des Euphorbons verharzt.

Euphorbon-*p*-nitrobenzoat.

Die Erfahrung, daß die Nitrobenzoate oft besser krystallisieren und charakteristischere Eigenschaften besitzen als die Benzoate, weil außerdem die Einführung eines stickstoffhaltigen Moleküls sofort die Entstehung einer neuen Verbindung anzeigt, veranlaßte mich, *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Euphorbon in Pyridinlösung einwirken zu lassen. Die Methode war genau die beim Benzoat angegebene.

Verwendet wurden 5 g Euphorbon in 30 g Pyridin und ein geringer Überschuß von *p*-Nitrobenzoylchlorid. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende, etwas schmierige Masse wurde auf Ton gestrichen, sodann mehrere Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert. In seinen Löslichkeitsverhältnissen entspricht das Nitrobenzoat dem Benzoat. Es bildet ein feinkrystallinisches Pulver, welches scharf bei 140° schmilzt.

0.1420 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.1166 g H₂O. — 0.4005 Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 752 mm).

C₃₀H₄₇.O.CO.C₆H₄(NO₂). Ber. C 77.48, H 8.90, N 2.44.
Gef. » 77.39, » 9.12, » 2.40.

Einwirkung von Brom auf Euphorbon.

Nach Ottows Angaben addiert Euphorbon 1 Molekül Brom, das Produkt schmilzt unscharf bei 81°. Wenn ich Brom zu einer Lösung von Euphorbon in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff bis zur Braunfärbung fügte, erhielt ich stets eine schmierige Masse, aus der kein einheitliches Produkt zu erhalten war. Ich ließ daher unter einer Glocke Bromdampf auf fein zerriebenes Euphorbon unter häufigem Umschäufeln einwirken. Nach mehreren Tagen hatte letzteres sich in eine spröde, dunkelbraune Masse verwandelt, die, mit kaltem Alkohol verrieben, abgesaugt und mit wenig Petroläther gewaschen wurde. Die nicht krystallisierte Substanz läßt sich ohne Zersetzung nicht weiter reinigen und verliert langsam Brom.

0.2120 g Sbst.: 0.2963 g AgBr.

C₃₀H₄₈OBr₃. Ber. Br 60.15. Gef. Br 59.43.

Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 135° beginnt er zusammenzusinken und unter Aufblähen sich zu zersetzen; beim Lösen in heißem Alkohol geht ein Teil des Broms weg, und es fällt beim Erkalten eine krystallinische Masse mit 2 Molekülen Brom heraus. Dieselbe läßt sich aus heißem Alkohol ohne Zersetzung um-

krystallisieren und bildet gelbe, schuppige Krystalle, die bei 83° schmelzen.

0.1842 g Sbst.: 0.1841 g AgBr.

$C_{30}H_{48}OBr_4$. Ber. Br 43.01. Gef. Br 42.50.

Der Körper mit 4 Molekülen Brom würde demnach als Perbromid der zuletzt beschriebenen Verbindung anzusehen sein; eine solche mit 1 Molekül Brom habe ich nicht erhalten können.

Einwirkung von Salpetersäure auf Euphorbon.

Durch Behandlung von Euphorbon mit Salpetersäure von 1.34 spez. Gew. haben Tschirch und Paul eine Substanz erhalten, der sie die Formel $C_{27}H_{51}O_7(NO_2)_2$ erteilten. Doch zeigte sie wenig charakteristische Eigenschaften, und es ist zweifelhaft, ob sie einen einheitlichen Körper in den Händen gehabt haben. Mir lag besonders daran, zu versuchen, ob bei der Behandlung von Euphorbon mit starker Salpetersäure Dinitroisopropan entsteht, wie es A. Windaus¹⁾ aus Cholesterin erhalten hat, um zu entscheiden, ob auch im Euphorbon die Gruppe $\begin{matrix} CH_3 \\ >C \\ CH_3 \end{matrix}$ anzunehmen ist. In der Tat konnte ich Dinitroisopropan nachweisen, wenn dasselbe auch nur in sehr geringer Menge entsteht. 10 g Euphorbon wurden in der von Windaus beschriebenen Weise mit 250 g Salpetersäure (1 Teil 1.525 und 3 Teile 1.4 spez. Gew.) behandelt, wobei eine äußerst heftige Reaktion eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde noch 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, auf die Hälfte abdestilliert, das Destillat mit Kaliumcarbonat neutralisiert und wieder der Destillation unterworfen. Es gingen mit den Wasserdämpfen bald erstarrende Tropfen über, welche bei 53° schmolzen. Für eine Analyse reichte leider das Material nicht. Ob auch hier, wie beim Cholesterin, Essigsäure und Bernsteinsäure gebildet werden, muß noch weiter untersucht werden, da durch einen Unglücksfall das betreffende Material verloren ging.

Oxydation des Euphorbons.

Von Oxydationsmitteln wurde bislang nur das von Diels und Abderhalden²⁾ mit Erfolg auf das Cholesterin angewendete Kaliumhypobromit versucht. In einer Flasche wurden 25 g Euphorbon, fein gepulvert, mit Kaliumhypobromitlösung 24 Stunden geschüttelt, doch war das Euphorbon nicht angegriffen, in Lösung befanden sich nur Spuren einer schmierigen, bromhaltigen Substanz.

¹⁾ Habilitationsschrift, Freiburg 1903.

²⁾ Diese Berichte 36, 3177 [1903].

Kaliumpermanganat wird von einer Lösung von Euphorbon in Aceton langsam entfärbt. Die Reaktion ist noch nicht weiter verfolgt worden.

Ich hoffe, den Milchsafte der *Euphorbia canariensis* in größerer Menge zu erhalten, um untersuchen zu können, ob das darin enthaltene Euphorbon in jeder Hinsicht, wie es den Anschein hat, dem des Euphorbiumharzes entspricht. Bisher konnte ich nur konstatieren, daß aus dem getrockneten Saft Petroläther einen Körper aufnimmt, der dieselben Eigenschaften hat, wie die Petroläther-Verbindung des Euphorbons.

Es sei hier noch erwähnt, daß aus dem Saft durch Extraktion mit Aceton, Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Methylalkohol eine nicht unerhebliche Menge einer kautschukähnlichen Masse zu erhalten ist; ob dieselbe jedoch irgendwie zu verwerten ist, bleibt vorläufig dahingestellt. Die bislang in dieser Richtung angestellten Versuche sind von wenig Erfolg begleitet gewesen.

241. W. Marckwald: Bemerkungen zu Hrn. F. Giesels Abhandlung über das Polonium.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Das soeben ausgegebene Heft dieser Berichte enthält auf S. 1059 eine Mitteilung Giesels über Polonium-Gewinnung und sein Verhalten. Einige Sätze dieser Abhandlung nötigen mich zu den folgenden Bemerkungen.

Den zweiten Abschnitt beginnt Hr. Giesel mit dem Satze: »Der neue Niederschlag übertrifft an Wirkung die bisherigen Polonium-überzüge auf Metallen.« Die Abscheidung des Poloniums als Oxyd (Hydroxyd) ist nicht neu, sondern von mir¹⁾ bereits vor drei Jahren beschrieben. Die damals aus 15 Tonnen Pechblende abgeschiedenen 3 mg Polonium waren durch spezifische Reaktionen gewonnen, die die Trennung des Poloniums von jedem bekannten Grundstoff ermöglichen. Schon aus diesem Grunde kann dieses Polonium nicht wesentlich unrein gewesen sein, daher auch von keinem anderen an Wirkung erheblich übertroffen werden. Die Wirkungen, die Hr. Giesel von seinem Präparat mitteilt, habe ich fast alle schon an dem Poloniumpräparat beobachtet, das ich im Jahre 1903²⁾ auf dem Internationalen Kongreß für Angewandte Chemie vorwies, und das etwa den zehnten

¹⁾ Diese Berichte 38, 591 [1905].

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 2662 [1903].