



Gleichzeitig mit uns haben H. Fischer und Röse<sup>1)</sup> auf die gleiche Weise wie wir aus dem Bilirubin die farblose Säure erhalten, dafür aber eine Formel aufgestellt, welche die Entstehung eines farbigen Körpers, wie wir ihn erhielten, durch einfachen Wasserstoffverlust nicht wohl erklären läßt.

### Experimentelles.

#### Oxydation der Bilinsäure zu Dehydro-bilinsäure.

1.5 g Bilinsäure wurden in der berechneten Menge  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge (50 ccm) gelöst und, indem man durch Kühlung mit Eis die Temperatur auf unter  $+7^{\circ}$  hielt, mit 200 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt. Es trat momentan Reduktion der Permanganat-Lösung ein, und nach kurzem Stehen fiel der vorher kolloidal gelöste Braunstein vollständig aus. Die hellbraune Lösung wurde davon abfiltriert und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die neue Säure in Freiheit gesetzt. Nach kurzem Stehen im Eisschrank fiel sie gemengt mit amorphen Flocken als gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren und Trocknen aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Dehydro-bilinsäure erscheint so als citronengelbe, schlanke, abgeschrägte Prismen, welche Neigung zur Zwillingsbildung haben. Ausbeute an reiner Substanz 0.3 g. Sie zersetzt sich ohne zu schmelzen über  $260^{\circ}$ ; ist in Wasser, Benzol, Petroläther unlöslich, ziemlich leicht löslich in heißem absolutem Alkohol und Eisessig. Sie gibt keine Pyrrolreaktion mit dem Fichtenspane und reagiert nicht mit Dimethylamido-benzaldehyd. Gegen Lackmuspapier ist sie, wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, neutral. Sie löst sich leicht unter intensiver Gelbfärbung in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien.

0.1237 g Sbst.: 0.3048 g  $\text{CO}_2$ , 0.0855 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1076 g Sbst.: 9.1 ccm N ( $19^{\circ}$ , 718 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 67.55, H 7.28, N 9.27.

Gef. > 67.20, > 7.73, > 9.33.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3131 Sbst. in 18.11 g Eisessig: Siedepunkts-Erhöhung  $0.130^{\circ}$ . Ber. Mol.-Gew. 302. Gef. 309.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge konnten von krystallisierten Produkten nur geringe Mengen von Bilinsäure (Schmp.  $180^{\circ}$ ) bisher isoliert werden.

Natriumsalz. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Dehydro-bilinsäure gegenüber verdünnter Natronlauge und Sodalösung.

<sup>1)</sup> B. 45, 1579 [1912].

In beiden Flüssigkeiten löst sie sich in der Wärme leicht auf. Beim Erkalten aber scheidet sich die Natriumverbindung als pikratgelber, krystallinischer Niederschlag wieder aus. Nach dem Filtrieren und Trocknen kann das Salz aus 70-prozentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Es fällt beim Erkalten in konzentrisch gruppierten, schlanken, gelben Nadeln aus.

0.1366 g Sbst.: 0.0290 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Na 6.88. Gef. Na 7.07.

Als experimentell wichtiges Ergebnis erscheint das Mitgeteilte auch in sofern, als daraus hervorgeht, daß im Bilirubin ein Komplex enthalten ist, der einer gelinden Oxydation widersteht. Wegen der Ähnlichkeit der Bilinsäure und der Hämatopyrrolidinsäure kann man annehmen, daß das Gleiche auch für das Hämin und seine nächsten Derivate zutrifft. Mit dem Verfolg dieser Reaktion in der angegebenen Richtung sind wir beschäftigt.

### 301. Ossian Aschan: Zur Kenntnis des Pinen-hydrojodids (3-Jod-camphans) und Camphans.

[Aus dem Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 13. Juli 1912.)

Infolge wiederholter Anfragen über die Darstellung von Pinenhydrojodid und Camphan, dem Stammkohlenwasserstoff der Campher-Verbindungen, teile ich einige neuere Erfahrungen hierüber mit, durch welche die beiden Körper zugänglicher geworden sind, und schließe hieran einiges über ihr Verhalten.

#### Pinen-hydrojodid.

Die Darstellung des Körpers nach dem älteren Verfahren von Wagner und Brickner<sup>1)</sup> ist umständlich und gibt besonders dann schlechte Ausbeute, wenn das vollständige Trocknen des in das Pinen eingeleiteten Jodwasserstoffs nicht gelingt. Man arbeitet viel sicherer, indem man wasserfreies Magnesiumjodid auf das Pinenhydrochlorid einwirken läßt.

10 Tle. reines Magnesiumpulver werden in einem mit Eis gekühlten Kolben mit 150 Tln. absolutem Äther übergossen, 100 Tle. Jod allmählich zugefügt und nach beendeter Reaktion 136 Tle. reines, bei 125–126° schmelzendes Pinenhydrochlorid eingetragen. Dann wird 2 Stunden unter Rück-

<sup>1)</sup> B. 32, 2311 [1899].