

nischen Verbindung dem Organismus einverleibt wird, sich in dem Harn nur als anorganisches Salz ausscheidet.

Aus dem vorher Angeführten geht hervor, daß die genannten Methoden in der Ausführung verhältnismäßig einfach sind, sehr übereinstimmende Resultate liefern und dieselben daher ohne Zweifel in der Praxis Beachtung finden dürften.

Marburg, im August 1893.

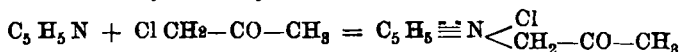
**Aus dem pharmakologischen Institut der
Universität Bonn.**

**Ueber das Additionsprodukt von Pyridin mit
Monochloraceton.**

Von Dr. med. H. Dreser, Privatdozent und Assistent.

(Eingegangen den 14. März 1894.)

Von pharmakologischen Gesichtspunkten ausgehend, beabsichtigte ich die Wirkungen eines Alkaloides zu untersuchen, welches zugleich Ammoniumbase und auch Keton ist. Die beiden Körper Monochloraceton und Pyridin addieren sich zu einer Ammoniumbase ebenso wie Jodmethyl und Pyridin;



Da, wie ich aus Beilstein's Handbuch der organischen Chemie ersehe, diese Verbindung noch nicht beschrieben ist, führe ich hier kurz die Darstellung und einige Salze an.

Mischt man in molekularem Verhältnis Monochloraceton (Mol. Gew. 92,5) und Pyridin (79), so ist gewöhnlich nach längstens 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur die Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen erstarrt, der eine gelbliche bis gelbbraune Farbe besitzt. Kleine Reste von unverbundenem Pyridin und Monochloraceton sind noch eingeschlossen. Erwärmt man dagegen das Gemisch auf dem Wasserbade so erfolgt die Reaktion zwar unmittelbar, aber die eintretende dunkelbraune Färbung bedingt wegen der nachfolgenden Reinigungsoperationen leicht erhebliche Verluste.

Die Krystalle, welche das Chlorhydrat der neuen Ammoniumbase vorstellen, sind äußerst hygroskopisch. Das bei Zimmertempe-

ratur entstandene gelbliche Produkt läßt sich leicht weiß erhalten indem man es mehrfach mit Aether, der mit Chlorcalcium entwässert ist, bearbeitet; die gelbe Verunreinigung, das noch unveränderte Pyridin und Monochloraceton werden damit entfernt und nach dem Trocknen in dem von Prof. H. Meyer angegebenen Trockenapparat (im Vacuum, über H_2SO_4 und gleichzeitig bei 100°) erhält man die weiße Krystallmasse gewichtskonstant.

Eine Chlorbestimmung gab folgende Zahlen :

1,2818 g des salzsauren Salzes gaben $1,0722 \text{ AgCl} = 0,2652 \text{ Cl}$

Cl in $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{Cl}$ berechnet $20,65\%$, gefunden $20,69\%$.

Zur Reinigung des durch Erwärmen gewonnenen braungefärbten Reaktionsproduktes empfahl sich besonders die Fällung der zuvor durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Monochloraceton befreiten wässrigen Lösung mit Quecksilberchlorid. Krystallisiert man dieses Quecksilberdoppelsalz aus siedendem Wasser um, so sammeln sich alle Verunreinigungen auf dem Boden der Porzellanschale als braunes siegellackartiges Harz, die siedend filtrierte Flüssigkeit scheidet schwach gelbliche Krystallnadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren rein weiß sind. — Zur Analyse wurde dieses Quecksilberchloriddoppelsalz nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert; es besaß den Schmelzpunkt 119° C. (unkorrig.) und eine Hg-Bestimmung gab folgende Zahlen :

$0,7905 \text{ Hg-Doppelsalz gaben } 0,4161 \text{ Hg S}^*) = 0,3587 \text{ Hg}$

Hg im $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NOCl} \cdot \text{Hg Cl}_2$ berechnet $45,19\%$, gefunden $45,38\%$.

Zur Darstellung weiterer Verbindungen wurden die Krystalle des gereinigten Hg-Doppelsalzes fein zerrieben in Wasser suspendiert und mit H_2S zerlegt. Nach dem Verjagen des H_2S wurde das Filtrat unter Zusatz von etwas Alkohol eingeeengt und dann mit Pikrinsäure, Platinchlorid und Goldchlorid gefällt. — Das aus heißem Wasser krystallisierte Pikrat bildet schöne Prismen vom Schmelz-

*) Anmerk.: Die Ausfällung des Schwefelquecksilbers wurde in der Weise bewirkt, daß das sehr schwer lösliche Alkaloiddoppelsalz zunächst durch überschüssiges Alkalihyposulfit in Lösung übergeführt und durch Ammoniak alkalisiert wurde, wobei nichts unlöslich ausfällt. Die erste Blase H_2S , welche in derartige Lösungen eintritt, scheidet sofort schwarzes HgS aus, nicht die bekannten weißen, dann gelb und braun werdenden Niederschläge. Der sonst dem HgS sich anhaftende Schwefel wird von dem Einfach-Schwefelammonium sofort aufgenommen. Die nachträgliche Behandlung des HgS mit Na_2SO_3 oder CS_2 ist dadurch ganz überflüssig geworden

punkte 141° C. unkorrig. Das zum Vergleich dargestellte Pyridin-pikrat schmolz bei 163° C.

Von dem Pikrat machte ich auch C.- und H.-Bestimmungen durch Verbrennen mit CuO und vorgelegter blanker Cu-Drahtnetzrolle:

I. 0,5990 Substanz gaben $1,0149 \text{ CO}_2 = 0,2768 \text{ C}$
 $0,1767 \text{ H}_2\text{O} = 0,0196 \text{ H}$
 Die Formel $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{NO} \cdot \text{C}_8 \text{H}_2 \text{N}_3 \text{O}_7$ verlangt $46,15\% \text{ C}$, gef. $46,21\%$
 $3,29\% \text{ H}$, „ $3,27\%$

II. 0,5459 Substanz gaben $0,9222 \text{ CO}_2 = 0,2515 \text{ C}$
 $0,1602 \text{ H}_2\text{O} = 0,0178 \text{ H}$
verlangt $46,15\% \text{ C}$, gef. $46,07\%$
„ $3,29\% \text{ H}$, „ $3,26\%$

Pyridin-pikrat $\text{C}_8 \text{H}_5 \text{N} \cdot \text{C}_8 \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_7$ verlangt $42,85\% \text{ C}$ und $2,59\% \text{ H}$.
 0,4960 Substanz gaben $0,7898 \text{ CO}_2 = 0,2154 \text{ C}$ gef. $43,42\% \text{ C}$.
 $0,1142 \text{ H}_2\text{O} = 0,0127 \text{ H}$ „ $2,56\% \text{ H}$.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, daß die Ketongruppe mit dem Pyridin-molekül in feste Verbindung getreten ist. Ihre Anwesenheit läßt sich ferner leicht durch die Farbenreaktion mit Nitroprussidnatrium darthun; man setzt zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes etwas Nitroprussidlösung (verdünnt, frisch bereitet); auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge wird die Lösung dunkelrot; Nitroprussidnatrium allein wird mit Lauge gelb. Außerdem reagierte die Lösung des salzsauren Salzes im Wasserbad, mit essigsaurem Natrium und salzsaurem Phenylhydrazin erhitzt, bereits nach $\frac{1}{4}$ Stunde unter Abscheidung eines Hydrazons in Form gelber, öligier Tropfen.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwerlöslich, aus heißem krystallisiert es in kleinen Prismen; es schmilzt bei $206-207^{\circ}$ C. (unkorrig.) unter Gasentwicklung mit Zersetzung während Pyridinchloroplatinat erst bei $240-242^{\circ}$ schmilzt.

Eine Glühbestimmung ergab aus $0,4431 \text{ Pt. Doppelsalz}$ $0,1270 \text{ Pt.}$ gleich $28,66 \text{ Proz.}$ Die Formel $(\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{NO Cl})_2 \cdot \text{Pt Cl}_4$ verlangt $28,60 \text{ Proz.}$

Das Goldchloriddoppelsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich, aus heißem, mit Salzsäure versetztem Wasser kann es in dünnen, oft 1 cm langen Nadeln erhalten werden; Schmelzpunkt $136-138^{\circ}$ C. (unkorrig.)

Eine Glühbestimmung ergab aus $0,4503 \text{ Au-Doppelsalz}$ $0,1852 \text{ Au}$ gleich $41,13 \text{ Proz. Au.}$ Die Formel $\text{C}_8 \text{H}_{10} \text{NOCl} \cdot \text{Au Cl}_3$ verlangt $41,37 \text{ Proz. Au.}$

Nach diesen günstigen, mit dem Pyridin erhaltenen Ergebnissen versuchte ich die gleiche Reaktion mit Chinolin. Reaktion erfolgte erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade, es bildete sich aber nur ein dunkelbrauner, dicker Syrup; nach dem Auskochen mit Wasser wurde die braune Lösung mit Quecksilberchlorid ausgefällt, das durch Umkrystallisieren gereinigte Hg Cl_2 -Doppelsalz mit H_2S zerlegt, eingeengt, mit Pt Cl_4 gefällt; das umkrystallisierte Pt-Salz enthält 28,98 Proz. Pt; das synthetische Produkt hätte 25,18 Proz. verlangt, während Chinolinplatinchlorid 29,48 Proz. verlangt. Als Schmelzpunkt des letzteren wird angegeben 218°C. ; das aus dem Reaktionsgemisch isolierte schmolz bei 212°C. ; es scheint also sich nur um unverändertes, nicht mehr ganz reines Chinolin gehandelt zu haben, während die Hauptmasse in ein nicht näher fassbares Produkt übergegangen war.

Es scheint also das Monochloraceton nur mit dem Pyridin glatt reagieren zu können.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg

Von Ernst Schmidt.

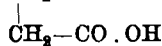
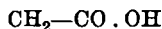
54. Ueber Isobernsteinsäure und Isoäpfelsäure

von Dr. Max P u s c h aus Dessau.

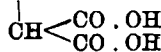
(Eingegangen den 15. Februar 1894.)

I. Isobernsteinsäure.

Auf die Existenz einer mit der Bernsteinsäure oder Äthylendikarbonsäure isomeren Säure, einer Äthylidendikarbonsäure:



Aethylendikarbonsäure



Aethylidendikarbonsäure

machte zuerst Wichelhaus¹⁾ aufmerksam, indem er nachwies, daß eine von H. Müller²⁾ aus dem Ulrich'schen $[\alpha]$ Chlorpropionsäureäther dargestellte und als gewöhnliche Bernsteinsäure angesprochene Säure mit letzterer nicht identisch sein könne, da sie

¹⁾ Z. f. Chem. 1867, 247.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 131, 350.