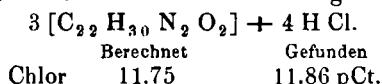


zeigt dem Sulfat ähnliche Eigenschaften. Aus der Chlorbestimmung ergibt sich ein Salz von der Zusammensetzung



Chromsaures Aspidospermin. Aus ziemlich verdünnten Lösungen der Base werden sowohl durch das gelbe wie rothe chromsaure Kalium gelbe Salze gefällt, die sich an der Luft unter Grünfärbung oxydiren.

Ueberchlorsaures Aspidospermin wird aus nicht zu verdünnten Lösungen mit wässriger Ueberchlorsäure erhalten.

Es fallen fernerhin aus salzsaurer Lösung:

Platinchlorid: einen gelbflockigen Niederschlag; kocht man diesen Niederschlag oder auch reines Aspidospermin mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, so färbt sich die Lösung tief violett.

Kaliumquecksilberjodid: gelbliche Flocken.

Rhodankalium: einen weissen, flockigen Niederschlag.

Jod in Jodkalium: braune Flocken.

Pikrinsäure: einen gelben Niederschlag.

Tannin: einen weissen Niederschlag.

Zu erwähnen ist fernerhin, dass wenn man zur salzsauren Lösung überschüssige Fehling'sche Lösung bringt und kocht, dieselbe reducirt wird. Die Rinde der *Aspidosperma Quebracho blanco* ist noch nicht im Handel zu beziehen, doch wäre es wünschenswerth, wenn seitens der Alkaloidfabrikanten die Darstellung des Alkaloids in die Hand genommen würde, da nach den Untersuchungen des Hrn. Fr. Penzoldt, die derselbe in der Berl. klinischen Wochenschrift 1879, No. 19 veröffentlicht: „wir in der Quebrachorinde ein Mittel besitzen, welches ohne störende Nebenwirkungen verschiedene Formen der Athemnoth in verschiedenen Krankheiten der Lunge und des Circulationsapparates auf Stunden vermindert oder beseitigt.“

Am Schlusse der ersten Mittheilung wies ich auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung des Aspidospermins mit den Basen der Chinin-Gruppe hin. Ob es den Strychnosbasen, mit denen es einzelne charakteristische Reactionen gemeinsam hat, zuzuzählen ist, müssen weitere Untersuchungen lehren.

395. S. Tanatar: Maleinsäure aus Bichloressigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Die Constitution der Fumarsäure wird allgemein durch die Formel $\text{COOH} \cdots \text{CH} = \text{CH} \cdots \text{COOH}$ ausgedrückt. Für diese Formel sprechen wie die von Kekulé ausgeführte Ueherführung derselben in die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, so auch die Entstehung der-

selben aus der (aus β -Bibrompropionsäure entstehenden) β -Bromacrylsäure durch Einwirkung von Cyankalium, wie Werigo und ich gefunden haben. Aus manchen Gründen kann man aber beide Reactionen nicht als endgültigen Beweis der oben beschriebenen Structur der Fumarsäure gelten lassen. Daher habe ich versucht, die Bichloressigsäure durch Eliminirung von 4 Chlor in Fumarsäure überzuführen, wobei sich die Reste der zwei Moleküle der Bichloressigsäure vereinigen sollen.

Zuerst kochte ich eine alkoholische Lösung von reinem, nach der Methode von Wallach bereiteten Bichloressigsäureäther mit dem sogenannten molekularen Silber. Bei der Temperatur des siedenden Alkohols bildet sich aber keine Spur von Silberchlorid, wenn man auch das Kochen mit aufsteigendem Kühler tagelang fortsetzt.

In der Hoffnung, dass Bijodessigsäureäther leichter Jod abgeben würde, setzte ich zu der Mischung noch eine berechnete Menge von Jodkalium hinzu, um die Ueberführung von Bichloressigsäureäther in die entsprechende Jodverbindung und die Eliminirung von Jod gleichzeitig vor sich gehen zu lassen, da sonst bei der Einwirkung von Jodkalium allein auf die alkoholische Lösung von Bichloressigsäureäther nur eine sehr kleine Menge Bijodessigsäureäther sich bildet, und bald ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo dann weiter kein Umtausch zwischen Chlor und Jod vor sich geht. Die Reaction geht aber nicht in der erwünschten Richtung, es bildet sich viel Chlorsilber, aus dem siedenden Alkohol werden beim Erkalten grosse, weisse, gut ausgebildete Krystalle abgeschieden, die nichts anderes als die Doppelverbindung von Silber- und Kaliumjodid sind, und in der Lösung bleibt bichloressigsaurer Kali nebst kleinen Mengen von unzersetztem Aether zurück. Wahrscheinlich setzen sich Jodkalium und Silber zuerst in Jodsilber und Kaliumhydrat (oder Alkoholat) um, welches letzteres den Aether zersetzt.

Da es mir nicht gelang, beträchtliche Mengen von Bijodessigsäureäther darzustellen, so habe ich Bichloressigsäureäther mit molekularem Silber in zugeschmolzenen Röhren auf 220° C. (bei niedrigeren Temperaturen bemerkt man keine Reaction) erhitzt, wobei sich viel Chlorsilber bildet. Die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen Druck. Es kann also nicht eine durchgreifende Zersetzung des Aethers die Ursache der Bildung von Chlorsilber sein, da keine Gase sich bilden, und überhaupt keine Zersetzung zu bemerken ist.

Der leicht gelblich gefärbte Inhalt der Röhren wurde mit Alkohol gewaschen und filtrirt. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Wasser eine schwere, ölarartige Flüssigkeit ausgeschieden, die grösstentheils aus unverändertem Bichloressigsäureäther nebst noch einem höher siedenden Aether besteht. Beim Fractioniren destillirt zuerst der Bichloressigsäureäther, dann steigt das Thermometer bis 210° C. und

im Kolben bleibt nur ein geringer, zum Theil verkohlter Absatz zurück. Wegen der zu geringen Menge konnte ich aus diesen höher siedenden Bestandtheilen keinen reinen Körper isoliren. Ich zersetzte diesen Aether mit heisser Barytlösung, wobei ein unlösliches Barytsalz niederfiel. Barytwasser wurde so lange zugesetzt, bis der Aether verschwand und die Lösung dauernd schwach alkalisch reagirte. Durch einige Tropfen Essigsäure wurde dann die Flüssigkeit angesäuert. Nach dem Erkalten vermehrte sich die Menge des abgetrennten Barytsalzes, das nach allen seinen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung sich als maleinsaurer Baryt erwies.

Aus dem Barytsalze wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether die freie Säure selbst erhalten und nach allen Eigenschaften als Maleinsäure constatirt.

Aus der Maleinsäure habe ich mittelst Calciumcarbonat maleinsuren Kalk und maleinsaures Ammoniak dargestellt. Die Lösung des Ammonsalzes fällt weder Bleilösungen noch Eisenchlorid, mit Silbernitrat giebt sie ein unlösliches Silbersalz, das beim Erhitzen verpufft. Sogar die freie Säure giebt eine Fällung mit Silbernitrat.

Wenn man nach dem Abdestilliren von Bichloressigsäureäther die Destillation nicht weiter führt, und die im Kolben rückständige, gelbe Flüssigkeit wie oben mit Barythydrat zersetzt, so bekommt man ebenso nur Maleinsäure, die nur zuerst in das Kalksalz übergeführt, dann durch essigsauren Baryt gefällt werden muss, um rein erhalten zu werden.

Da bei diesem Verfahren das Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei verhältnissmässig hoher Temperatur nöthig ist, wobei die Umwandlung von Fumarsäureäther in den (unbekannten) Maleinsäureäther sehr wahrscheinlich ist, so habe ich die Einwirkung von metallischem Natrium auf Bichloressigsäureäther versucht. Auf trockenen Bichloressigäther wirkt Natrium sehr heftig ein und zersetzt denselben vollständig. Weit ruhiger geht die Reaction in der ätherischen Lösung vor sich. Wenn man Bichloressigäther in ganz trockenem Aether löst und dann allmählig und in kleinen Stücken Natrium hineinbringt, so scheidet sich viel Chlornatrium aus und die Mischung bräunt sich, indem sich zugleich viel Harz bildet. Nachdem eine berechnete Menge Natrium hineingethan ist, filtrirt man die ätherische Lösung und destillirt sie. Zuerst geht der Aether, dann eine kleine Menge Essigäther über; das Thermometer steigt allmählig bis zum Siedepunkte des Bichloressigäthers und nach dem Uebergange desselben ebenso allmählig bis 220° C. Gleichgültig hierbei, ob man diesen höher siedenden Antheil destillirt oder nicht, man bekommt immer daraus auf die oben angegebene Weise Maleinsäure.

Der zwischen $100 - 120^{\circ}$ C. siedende Antheil ist ein in Wasser mehr als in Bichloressigäther löslicher, ätherartiger Körper von an-

genehmem Geruch: Dieser ätherartige Körper löst sich langsam in lauwärmer Barytlösung. Wenn man die klare Lösung filtrirt, so trübt sie sich (ohne Zutritt von Luft) durch Ausscheiden von kohlensaurem Baryt; beim Erwärmen geseht die Flüssigkeit zu einem Brei infolge des Ausscheidens der grossen Menge kohlen-sauren Baryts. Die Natur dieses Körpers konnte ich bis jetzt nicht aufklären.

Schliesslich führe ich die Resultate der Barytbestimmungen im maleinsäuren Baryt, die mit Portionen verschiedener Bereitung gemacht sind, an.

- 1) 0.1590 g Barytsalz gaben 0.1393 g $\text{BaSO}_4 = 51.45 \text{ pCt. Ba}$ berechnet
 2) 0.243 - - - 0.2089 - - = 50.79 - Ba (51.09 pCt.
 3) 0.276 - - - 0.2015 - $\text{BaCO}_3 = 73.18 - \text{BaCO}_3$ und
 die Theorie erfordert 73.28 - BaCO_3 .

Fumarsaurer Baryt müsste 54.63 pCt. Ba enthalten, da maleinsaurer Baryt, bei 100° getrocknet, noch ein Molekül Wasser enthält, fumarsaurer Baryt aber wasserfrei ist.

Ich bin jetzt mit der Aufklärung und weiteren Erforschung dieser Reaction beschäftigt, um zu entscheiden, ob die Maleinsäure das normale Produkt dieser Reaction ist, oder die sich zuerst bildende Fumarsäure bei einer der Versuchsbedingungen sich in Maleinsäure umwandelt.

Universitätslaboratorium zu Odessa, 12./24. Juli 1879.

396. Hugo R. v. Perger: Amidoanthrachinon aus Anthrachinonmonosulfonsäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Die Nummer 12 dieser Berichte, welche am 28. Juli d. J. ausgegeben worden ist und mir gestern zukam, bringt Seite 1418 eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Bourcart betitelt: „Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonsulfonsäuren“.

Da ich im Vereine mit Hrn. E. Dittrich seit geraumer Zeit über denselben Gegenstand arbeite und mit Hrn. J. Fischer (Chemiker der ersten öst. Alizarin-fabrik G. Práibram u. Comp.) begonnen habe, die Einwirkung des Ammoniaks auf Anthracensulfonsäuren zu studiren, so sehe ich mich gezwungen, die von mir und Hrn. Dittrich bis heute gewonnenen Resultate über Einwirkung des Ammoniaks auf Anthrachinonmonosulfonsäure schon jetzt bekannt zu geben. Frühere Arbeiten über Einwirkung des Ammoniaks auf Alizarin ¹⁾ und über α -Diamidoanthrachinon ²⁾, speciell die von mir angeführte Reaction der Bildung von α -Diamidoanthrachinon aus Binitroanthrachinon ³⁾

¹⁾ Journ. für pract. Chemie [2] 15, 224 und 18, 126.

²⁾ Dasselbst [2] 19. Heft 5.

³⁾ Dasselbst [2] 19. Heft 5.