

ist in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich und schmilzt bei 186—187°. Enthält Krystallbenzol, das beim Erhitzen auf 90° rasch entweicht. Wie die Analyse darthut, ist er mit dem vorstehend beschriebenen Dibenzoylderivate isomer.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{23}NO_3$.

Procente: C 79.81, H 5.46, N 3.33.

Gef. » » 79.44, » 5.78, » 3.61.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Diphenyloxäthylamin besass den schon von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Schmp. 161° und muss demnach als nahezu völlig rein bezeichnet werden¹⁾. Nichts destoweniger betrug die Menge der gewonnenen Isodibenzoylverbindung etwa 25 pCt. der Gesamtausbeute. Ziemlich die einzige Annahme, die man im Hinblick auf diese Beobachtungen machen kann, ist die, dass unter Einwirkung des Benzoylchlorids eine partielle Umlagerung der ursprünglichen Base in das niedrigschmelzende Isodiphenyloxäthylamin stattgefunden hatte. Zur Bestätigung dieser Ansicht wurde die auf andere Weise (aus Benzoïnoxim und Natriumamalgam) erhaltene Isobase mit kochendem Benzoylchlorid behandelt. Die entstandene klare Lösung schied beim Erkalten nichts aus, erstarrte aber beim Digeriren mit lauwarmer Natronlauge zu einer zunächst gallertartigen, dann allmählich krystallinisch werdenden Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz die Substanz genau bei 186—187° und zeigte überhaupt eine völlige Uebereinstimmung mit dem früher aus der hochschmelzenden Base gewonnenen Nebenproducte.

Göthenburg, im April 1896.

221. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Kenntniss der Tropinsäure.

(Eingegangen am 25. April.)

In unserer letzten Mittheilung über die Alkaloïde der Granatwurzelsrinde²⁾ haben wir eine neue Säure, die Granatsäure, beschrieben, welche durch Oxydation des *n*-Methylgranatolins entsteht und die wir als homolog mit der Tropinsäure aufgefasst haben.

Um über ihre Constitution Aufschluss zu erhalten, haben wir vorher einige Versuche mit der Tropinsäure angestellt, um an dieser

¹⁾ Dass die Base in absolut reinem Zustande um 1—2 Grade höher schmilzt, ist schon früher mitgetheilt worden: diese Berichte 28, 2523; vergl. Zanetti, Gazz. chim. 20, 687.

²⁾ Diese Berichte 29, 486.

besser bekannten Säure Erfahrungen zu sammeln, die dann beim Studium der Granatsäure verwertbet werden könnten. Diese Vorarbeit schien uns um so mehr geboten, da die Merling'sche Auffassung der Tropinsäure als *n*-Methylpiperidindicarbonsäure zwar sehr wahrscheinlich aber noch nicht völlig erwiesen ist.

Bekanntlich hat man bis jetzt aus der Tropinsäure durch Kohlen-säureabspaltung noch kein sicher als solches erkanntes Piperidin-derivat erhalten, und haben wir nun versucht, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf höhere Temperatur eine glattere Zersetzung herbeizuführen. Dies gelingt nun auch in der That, doch konnten wir die dabei erhaltene Base mit Piperidin, mit dem sie gleiche Zusammensetzung zu haben scheint, noch nicht identificiren.

Da auf diesem Gebiete in der streitigen Frage nach der Constitution der Tropinsäure von verschiedener Seite gearbeitet wird, möchten wir durch diese Zeilen uns die ungestörte Beendigung unseres Versuchs sichern.

Wenn man Tropinsäure (2 g) im Rohr mit rothem Phosphor (1 g) und bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure (10 ccm) auf 220° während 8 Stunden erhitzt, wird der Stickstoff nur zu kleinem Theile als Ammoniak abgespalten und die Bildung von Kohlenwasserstoffen und einer Fettsäure findet nur in kleiner Menge statt. Beim höheren Erhitzen sind hingegen diese die Hauptproducte der Reaction.

Zur weiteren Verarbeitung wurde der Rohinhalt zunächst mit Wasserdämpfen destillirt und alsdann mit Kali übersättigt; dabei tritt ein deutlicher piperidinartiger Geruch auf und beim nochmaligen Destilliren geht eine stark alkalische Lösung der Base über. Dieselbe wurde mit Salzsäure zur Trockne gebracht und lieferte dabei einen etwas zerfliesslichen Rückstand. Letzterer giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid keine deutliche Fällung, wohl aber mit Goldchlorid. Der Niederschlag, der sich erst beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter vorherigem Trüben der Lösung ausscheidet, kann durch Filtration von der öligen Beimengung, bevor die Ausscheidung der Krystalle erfolgt, getrennt werden. Man erhält so gelbe Krystallfitter von schwer bestimmbarer Form, welche bei 208—210° schmelzen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen weisen auf die Formel des Piperidingoldchlorids hin:

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HAuCl_4$.

Procente: C 14.15, H 2.83, Au 46.22

Gef. » • 14.31, » 3.22, • 46.28.

Der Schmelzpunkt des Chloroaurates ist zwar von dem des Piperidingoldchlorids (Ladenburg giebt 204—206° an, wir fanden jedoch auch einen höheren Schmelzpunkt 215—217°, es kommt dabei viel auf die Art des Erhitzens an) nicht sehr verschieden, doch konnten

die Krystalle auch von fachkundiger Seite (Hr. Dr. Boeris hatte die Güte den Vergleich zu übernehmen) nicht mit jenen des Piperidinalgoldes identificirt werden. Die Uebereinstimmung beider Basen soll aber hiermit noch nicht ausgeschlossen sein. Weitere, im grösseren Maassstabe ausgeführte Versuche werden hoffentlich bald die Sache entscheiden, da die vorliegenden sehr viele Deutungen zulassen; denn wenn die Base kein Piperidin sein sollte, drängt sich unwillkürlich die Vermuthung auf, es könnte ein Methylpyrrolidin vorliegen, da z. B. das α -Methylpyrrolidingold nach Ladenburg¹⁾ bei 212° schmilzt.

Bologna, 21. April 1896.

222. J. U. Nef: Ueber die Einwirkung von Acylchloriden auf die Salze der Nitroparaffine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 28. April.)

In meiner Abhandlung »über die Constitution der Salze der Nitroparaffine«²⁾ habe ich bemerkt, dass die Versuche über die Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze von Nitromethan und -äthan fortgesetzt werden. Hr. L. W. Jones hat sich nun seit beinahe zwei Jahren unter meiner Leitung mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Die Entdeckung von Isophenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\ddot{\text{O}}\text{H}$,
 von Hantzsch und Schultze³⁾, welche nur als eine schöne Bestätigung meiner Arbeiten über Nitroparaffine betrachtet werden kann, sowie auch ihre Mittheilung, dass sie weitere Versuche mit Nitrofettkörpern in Angriff zu nehmen gedenken, veranlassen mich, schon jetzt kurz die von Hrn. Jones erhaltenen Resultate mitzutheilen: Hr. Jones wird dann selbst später seine Versuche ausführlich publiciren.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan.

Bei der Behandlung von 20 g Natriumnitroäthan mit 28.8 g, einem Molekül, Benzoylchlorid entstehen, nach 2tägigem Stehenlassen bei 0°, folgende Producte, ganz gleich, ob man die Versuche in wässriger Lösung oder in absolut ätherischer Suspension ausführt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 356.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 288.

³⁾ Diese Berichte 29, 639.