

Das Iminopyrin, wie wir diese Verbindung vorläufig nennen wollen, schmilzt bei 116° , löst sich leicht in Aether, sowie in Alkohol und ist auch in Wasser löslich. Beim Erhitzen im Reagensglas destillirt es unverändert in den oberen Theil desselben und erstarrt wieder zu langen weissen Nadeln. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Das Anilopyrin und das Iminopyrin enthalten ihrer Bildungsweise nach zwei mit einander verbundene oder in einander geschobene Fünf-ringe, deren Muttersubstanz eine Art Dipyrazol,



sein würde. Von diesem leiten sich dann durch Substitution einer NH-Gruppe durch Sauerstoff oder Schwefel andere Ringsysteme ab, welche die Muttersubstanzen des Antipyrens und des Thiopyrens sind.

Die Untersuchung, die wir nur zur ungestörten Weiterführung derselben vorläufig veröffentlicht haben, wird fortgesetzt.

Rostock, 12. März 1901.

113. A. Pinner und E. Kohlhammer: Ueber Pilocarpin.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ haben wir als Ergebniss einer behufs Aufklärung der Constitution des Pilocarpins unternommenen Untersuchung eine Reihe von Producten beschrieben, welche wir mit Hülfe verschiedener Oxydationsmittel aus dem Alkaloid erhalten haben²⁾. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser haben wir aus der $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ zusammengesetzten Base die Bromcar-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1424 und 2357. [1900]

²⁾ Auf eine in diesen Berichten (33, 2892) erschienene Notiz von H. A. D. Jowett brauchen wir nicht einzugehen, weil die darin enthaltenen sachlichen Angaben falsch sind, wie auch aus der vorliegenden Mittheilung hervorgeht, die persönlichen Bemerkungen aber durch die Thatsache in das richtige Licht gesetzt werden, dass kurz nach unserer ersten Mittheilung Hrn. Jowett privatim angezeigt wurde, dass bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat eine stickstofffreie Säure erhalten wird, und kurz nach unserer zweiten, am 23. Juli v. J. in der Sitzung vorgetragenen und am 6. August eingereichten Mittheilung ihm ausdrücklich angezeigt wurde, dass seine ausführliche Abhandlung leider zu spät zu unserer Kenntniss gelangt ist.

pinsäure genannte zweibasische Säure $C_{10}H_{15}BrN_2O_4$, durch Erhitzen mit Chromsäure die »Pilocarpoëssäure« $C_{11}H_{16}N_2O_5$, endlich durch Kaliumpermanganat und durch Wasserstoffsperoxyd in der Kälte die »Piluvinsäure« $C_8H_{14}O_6$ bzw. $C_8H_{12}O_5$ gewonnen. In Folge der Angaben von Jowett, welcher mittels Kaliumpermanganat aus der Base eine Säure $C_7H_{10}O_4$ erhalten haben wollte, die auch er für identisch mit Piluvinsäure hält, und für deren Constitution er bereits eine Formel entwickelt hat, haben wir die Piluvinsäure wiederholt und in verschiedener Weise dargestellt, analysirt und mehrere Verbindungen derselben untersucht. Ausserdem haben wir, wenn auch noch nicht mit derjenigen Sicherheit, welche bei den wenig charakteristischen und gleichzeitig hoch zusammengesetzten Verbindungen nur durch wiederholte Darstellung in grösserem Maassstabe zu erreichen ist, feststellen können, dass neben der Säure $C_8H_{12}O_5$ in kleiner Menge stickstoffhaltige Säuren entstehen, aus deren Zusammensetzung hervorzugehen scheint, dass die beiden Stickstoffatome, von welchen, wie früher ermittelt worden ist, das eine als Ammoniak, das andere als Methylamin abgespalten wird, nicht gleichzeitig abgespalten werden, sondern erst Ammoniak und dann Methylamin erzeugt wird.

Bezüglich der Piluvinsäure selbst müssen wir als nicht völlig entschieden erachten, ob ihr die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_6$ oder $C_8H_{12}O_6$ in ihren Salzen, und $C_8H_{12}O_5$ oder $C_8H_{10}O_5$ in ihren Estern und als freie Säure zukommt. Man darf nicht vergessen, dass sowohl die freie Säure als auch ihre Salze äusserst leicht lösliche, nicht krystallisirende Substanzen sind, dass deshalb die Reindarstellung recht schwierig und in vollem Maasse nur bei Anwendung recht erheblicher Mengen erreichbar ist. Der Gewinnung erheblicher Mengen dieser Stoffe steht aber die Kostbarkeit des Pilocarpins als unübersteigliches Hinderniss entgegen.

Ferner haben wir die Pilocarpoëssäure $C_{11}H_{16}N_2O_5$, d. h. das mittels Chromsäure gewonnene Oxydationsproduct des Pilocarpins, mit Kaliumpermanganat oxydirt und hierbei eine schön krystallisirende, stickstofffreie Säure erhalten, welche im Gegensatz zur Piluvinsäure ein schwer lösliches, krystallinisches Baryum- und ein ebensolches Blei-Salz liefert. Diese Säure, welche wir Isohydrochelidonsäure vorläufig nennen wollen, hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_5$ und entsteht aus der Pilocarpoëssäure nach der Gleichung:



Sie kann leicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden. Sie zeigt genau denselben Schmelzpunkt (145°) wie eine sehr kurz in der Litteratur erwähnte, von Kachler (Ann. d. Chem. 191, 152) unter den

Oxydationsproducten der Camphersäure erhaltene Säure $C_7H_{10}O_5$. Ob die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes auch Identität bedeutet, ist bei den nicht bekannt gegebenen Eigenschaften der erwähnten Säure nicht zu entscheiden.

Dagegen besitzt die Säure grosse Aehnlichkeit mit der zuerst von Lieben und Haitinger durch Reduction der Chelidonsäure gewonnenen Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche von Volhard aus Bernsteinsäure dargestellt und sehr eingehend beschrieben worden ist. Freilich ist der Schmelzpunkt dieser Säure von Volhard zu 143^0 angegeben, ausserdem sind von Volhard zwei Baryumsalze erhalten worden, welche 2 und $2\frac{1}{2}$ H_2O als Krystallwasser enthielten, während wir ein Baryum Salz mit einem H_2O erhalten haben. Wir haben deshalb vorläufig unserer Säure den Namen Isohydrochelidonsäure gegeben, bis die eingehendere Untersuchung Klärung geschaffen haben wird.

Dass wir trotz dieser Verschiedenheiten geneigt sind, die Identität unserer Säure mit der Hydrochelidonsäure für nicht völlig ausgeschlossen zu halten, kommt daher, dass wir in geringer Menge neben dieser Säure eine zweite erhalten und als Kaliumsalz analysirt haben. Die Zahlen, welche dieses Salz liefert, stimmten einigermaassen auf malonsaures Kalium, allein das Salz enthielt auch oxalsaures Kalium, sodass vielleicht ein äquimolekulares Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Kalium vorliegt, welches naturgemäss die Zusammensetzung des malonsauren Kaliums besitzen muss. Die Hydrochelidonsäure aber zerfällt bei der Oxydation in Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Da wir anfänglich vermutheten, es könnte möglicher Weise bei der Oxydation der Pilocarpoëssäure gleichzeitig neben der Säure $C_7H_{10}O_5$ Malonsäure durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff entstehen und Abspaltung von Ammoniak und Methylamin durch Wasser nach der Gleichung erfolgen:



sodass erst durch weitere Oxydation die Malonsäure zu Kohlensäure verbrannt würde, haben wir in einem Versuch zu Pilocarpoëssäure so viel Permanganat hinzugefügt als einem Atom Sauerstoff entspricht. Der Versuch ergab jedoch, dass nur ein Theil der Pilocarpoëssäure zu Isohydrochelidonsäure und Kohlensäure oxydirt worden war, sodass jedenfalls die Oxydation nicht in diesem Sinne erfolgt.

Das günstige Resultat, welches wir durch Oxydation des Pilocarpins mit zwei Oxydationsmitteln, zuerst mit Chromsäure und dann mit Kaliumpermanganat, erhalten haben, hat uns veranlasst, auch zu versuchen, die Piluvinsäure $C_8H_{14}O_6$ mit Chromsäure weiter zu

oxydiren. Auf dem Wasserbade wird die Säure von dem Oxydationsmittel überhaupt nicht angegriffen, beim Kochen ganz langsam verändert, aber dabei vollständig verbrannt, sodass man bei Anwendung von soviel Chromsäure, als 3 O auf jedes Molekül Piluvinsäure entspricht, erst nach vielstündigem Kochen eine grüne Flüssigkeit erhält, die beim Neutralisiren mit Barytwasser lediglich piluvinsaures Baryum liefert. Eine später erwähnte Analyse ist mit einem so gewonnenen Salze ausgeführt worden.

Die Bromcarpinsäure $C_{10}H_{15}BrN_2O_5$ wird von Kaliumpermanganat leicht oxydirt und scheint dabei Piluvinsäure zu liefern. Wir haben das leicht lösliche Kaliumsalz der Säure nicht bromfrei erhalten können.

Piluvinsäure, $C_8H_{13}O_5$.

Zur Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat haben wir stets etwas mehr als die berechnete Menge (statt 5 O für jedes Molekül der Base etwa 6 O) angewendet, um sicher keine unzersetzte Substanz in der Lösung zu haben, und, um völlige Entfärbung der in der Kälte innerhalb 24 Stunden roth gebliebenen Flüssigkeit herbeizuführen, schliesslich auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde verdampft, in wenig heissem absolutem Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz etwa der zehnfachen Menge kalten absoluten Alkohols das Kaliumsalz der Säure gefällt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass das piluvinsaure Kalium in kaltem absolutem Alkohol unlöslich ist, dass ihm aber, ausser kohlensaurem Kalium, ein anderes, stickstoffhaltiges, in absolutem Alkohol sehr leicht lösliches Kaliumsalz beigemischt ist, welches seine Löslichkeit in wenig Alkohol bewirkt. So konnte das piluvinsaure Kalium sowohl von Carbonat als auch von etwa entstandenen anderen Salzen (z. B. Acetat) vollkommen befreit werden.

Obwohl die Analyse des Kaliumsalzes zur sicheren Ermittlung der Zusammensetzung der Piluvinsäure nicht von entscheidender Bedeutung ist, haben wir dieselbe doch wiederholt ausgeführt und geben hier die Resultate:

0.2434 g Sbst.: 0.2687 g CO_2 , 0.1034 g H_2O . — 0.229 g Sbst.: 0.2441 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.2537 g Sbst.: 0.1505 g K_2SO_4 . — 0.2208 g Sbst.: 0.1823 g K_2SO_4 .

Das Salz war bei 100° getrocknet worden. Unter der Annahme, dass Kaliumcarbonat bei der Verbrennung zurückgeblieben ist, berechnen sich folgende Werthe für $C_8H_{12}K_2O_6$:

Ber. C 29.79,	H 4.25,	K 27.73
Gef. » 30.11, 29.07,	» 4.72, 4.77	» 26.86, 26.91.

Das Kaliumsalz ist in reinem Zustande nicht hygroscopisch, äusserst leicht löslich in Wasser, leicht in 70 ~ 80-procentigem Spiritus,

kaum in absolutem Alkohol. Aber schon geringe Verunreinigung mit dem später zu erwähnenden stickstoffhaltigen Kaliumsalz lässt es sehr hygroskopisch erscheinen.

Ferner haben wir wiederholt das Pilocarpin mit Wasserstoff-superoxyd oxydirt, um das Baryumsalz der Piluvinsäure und aus diesem die freie Säure darzustellen. Später haben wir ein einfaches Verfahren gefunden, um das Kaliumsalz in das Baryumsalz überzuführen. Die Art der Reindarstellung des Salzes ist in der früheren Mittheilung genügend beschrieben.

Zwei Baryumbestimmungen von Salzen verschiedener Darstellungen stimmen auf die Formel $C_8H_{12}BaO_6$.

0.2219 g Sbst.: 0.1498 g $BaSO_4$; 0.1018 g Sbst.: 0.0693 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}BaO_6$: Ber. Ba 40.17. Gef. Ba 39.69, 40.13.

Aus dem Baryumsalz wurde durch genaue Zerlegung desselben mit Schwefelsäure die freie Piluvinsäure dargestellt, indem die Lösung, welche weder auf Schwefelsäure noch auf Baryt reagierte, verdampft und schliesslich längere Zeit im Vacuum-Exsiccator getrocknet wurde. In Folge sehr geringer Verdunstung der Säure konnte völlige Gewichtsconstanz nicht erreicht werden, vielmehr nahm bei 24-stündigem Verweilen im Vacuum die Säure um etwa 1 mg ab. Sie wurde als schwach gelblicher, kaum beweglicher Syrup erhalten, der geringe Neigung zur Krystallisation zeigte. Gleichwohl glauben wir, dass die chemisch reine Säure eine krystallisirende Substanz ist¹⁾.

0.271 g Sbst.: 0.5101 g CO_2 , 0.1677 g H_2O ; 0.271 g Sbst.: 0.5138 g CO_2 0.1709 g H_2O .

$C_8H_{12}O_6$: Ber. C 51.06, H 6.38.
Gef. » 51.33, 51.70, » 6.88, 7.01.

Es ist zu beachten, dass sowohl das Kaliumsalz als auch das Baryumsalz sich von einer Säure $C_8H_{14}O_6$ ableiten, während die Säure selbst $C_8H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist. Es ist möglich, dass die Salze sehr schwer zu entfernendes Krystallwasser enthalten, aber man kann auch annehmen, dass die Säure eine Lactonsäure ist, wie bereits Jowett gefunden hat. Auch wir haben feststellen können, dass unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator Neutralität erreicht wird, wenn 1 Mol.-Gew. Natronlauge zu 1 Mol.-Gew. der Säure gefügt wird, hingegen beim Kochen der Säure mit überschüssigem Natron und Zurücktitriren mit Salzsäure die Flüssigkeit erst bei Sättigung mit fast 2 Mol.-Gew. Natronlauge neutral ist.

¹⁾ Hr. Jowett sagt in seiner oben erwähnten Notiz: Den HHrn. Pinner und Kohlhammer ist es nicht gelungen, die freie Säure zu isoliren etc. Als diese Worte niedergeschrieben wurden, war die Säure bereits dargestellt und theilweise analysirt.

0.1227 g erforderten 0.002534 g NaHO beim directen Titiren statt 0.00261 g NaHO; 0.134 g erforderten nach dem Kochen mit überschüssiger Lauge 0.0045 g NaHO statt der berechneten 0.0057 g NaHO.

Freilich ist zu berücksichtigen, dass die Ester der Piluvinsäure sich ebenfalls von der Säure $C_8H_{12}O_5$ ableiten, allein bei der Esterification durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Alkylhalogen kann vorübergehend die freie Säure entstehen und ein alkoholisches Hydroxyl neben dem des Carboxyls alkylirt werden, oder bei der sehr hohen Destillationstemperatur der Ester die Wasserabspaltung zwischen zwei alkoholischen Hydroxylen der Säure $C_8H_{14}O_6$ eintreten.

Es sind die Versuche noch nicht genügend vorgeschritten, um hier sichere Schlüsse zu gestatten.

Ester der Säuren.

Wir haben den Aethylester nicht nochmals analysirt, weil, ausser unserer früheren Analyse, uns drei Analysen des Hrn. Jowett die Zusammensetzung des Esters als $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ genügend begründet zu haben scheinen. Hr. Jowett hat, abgesehen von einer Analyse, welche ihm 57.67 pCt Kohlenstoff¹⁾ ergeben hat, folgende Zahlen gefunden:

C 58.83, 58.41, 58.32 pCt. statt 59.02 pCt.

H 7.72, 7.73, 7.62 » » 8.20 »

Der stets zu niedrig gefundene Wasserstoff deutet, wie früher erwähnt, vielleicht darauf hin, dass der Ester nicht von einer Säure $C_8H_{12}O_5$, sondern $C_8H_{10}O_5$ sich ableitet, d. h. dass die Piluvinsäure nicht $C_8H_{14}O_6$, sondern $C_8H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist. Vorläufig halten wir die von uns gegebene Formel $C_8H_{14}O_6$ aus verschiedenen Gründen für die wahrscheinlichere.

Piluvinsäureamylester, $C_8H_{10}O_5(C_5H_{11})_2$. Dieser Ester wurde dargestellt, weil seine Zusammensetzung sich sehr erheblich von der einer Verbindung $C_7H_9O_4C_5H_{11}$ unterscheidet. Das Baryumsalz der Säure wurde mit 3 Theilen Amylbromid und 4 Theilen Gährungsamylalkohol am Rückflusskühler gekocht, bis das Salz ausschliesslich aus Brombaryum bestehend sich erwies, dann mit Aether versetzt, die Flüssigkeit von Aether und dem grössten Theil des Amylalkohols bei gewöhnlichem Luftdruck befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. So wurde ein gelbes, kaum riechendes, unter 25 mm Druck bei 192° siedendes, leicht zersetzliches Oel erhalten. Das analysirte Oel war nicht ganz rein.

¹⁾ In der Abhandlung von Jowett in den Transactions (77, 856) ist irrthümlich 57.83 pCt. Kohlenstoff berechnet.

0.1862 g Sbst.: 0.4577 g CO_2 , 0.1522 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Ber. C 65.85, H 9.76.

Gef. » 67.07, » 9.08.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})$. Ber. C 63.16, H 8.77.

Trotz der schlecht stimmenden Zahlen ist doch die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ wohl als die einzig mögliche zu betrachten.

Nebenproducte bei der Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat. Schon bei unseren ersten Versuchen haben wir gefunden, dass, wenn man Pilocarpin mit Kaliumpermanganat oxydirt, die vom Braunstein filtrirte Lösung eindampft, den Rückstand zur Trennung von entstandenem Kaliumcarbonat mit 92-procentigem Spiritus aufnimmt und aus dem Filtrat fractionirt durch Aether Kaliumsalze ausfällt, die ersten Fractionen stickstofffrei, die späteren stickstoffhaltig sind. In den Mutterlaugen bleiben die stickstoffreichsten Salze.

Bei den verschiedenen Oxydationsversuchen hatten sich derartige ätherische Mutterlaugen in etwas grösserer Menge angesammelt und konnten weiter verarbeitet werden. Nach dem Verjagen des Aethers und der kleinen Menge Alkohols hinterblieb ein sehr stark hygroskopischer Rückstand, der sehr leicht auch in absolutem Alkohol löslich war, unlöslich in reinem Aether. Da er beim Erwärmen mit Kalilauge ammoniakalisch riechende Dämpfe entwickelte, lag die Vermuthung nahe, er sei ein Gemisch von Kalium- und Ammonium- oder Methylammonium-Salzen. Es wurde deshalb die alkoholische Lösung des Rückstandes mit Lauge wiederholt abgedampft. Allein dabei stellte sich heraus, dass nicht ein Ammonium- oder Methylammonium-Salz vorlag, sondern dass durch die Kalilauge eine vorhandene stickstoffhaltige Säure Zersetzung erleidet. Deshalb wurde die in absolutem Alkohol aufgenommene, stark alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, vom Kaliumcarbonat und Bicarbonat abfiltrirt und die in Lösung gebliebenen Kaliumsalze zunächst wieder durch Aether fractionirt gefällt und die letzten Fractionen in die Baryumsalze übergeführt, indem die alkoholische Lösung vorsichtig mit syrupsförmiger Phosphorsäure so lange versetzt wurde, bis ein Tropfen in einer filtrirten Probe keinen Niederschlag mehr erzeugte. Darauf wurde vom niedergefallenen Kaliumphosphat filtrirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Wasser mit gesättigtem Barytwasser versetzt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch zu reagiren begann. Zur Entfernung der kleinen Menge überschüssigen Baryts wurde etwas Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung fractionirt mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gefällt. Der letzte Niederschlag wurde analysirt (Salz A) und lieferte ein Resultat, welches, wenn

auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Salz der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}N Ba O_5$ schliessen lässt. In der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge blieb ein Salz, welches nach völliger Verjagung des Lösungsmittels als stark hygroskopischer Rückstand zurückblieb. Dieser wurde mit absolutem Alkohol durchgerührt, wobei ein Theil sich löste. Der ungelöste Theil wurde ebenfalls analysirt (Salz B), während aus der Lösung durch Aether ein Niederschlag erzeugt wurde, in welchem der Baryumgehalt ermittelt wurde (Salz C).

Aus den folgenden Analysen ist zu erkennen, dass in den leichter löslichen Antheilen der Gehalt an Baryum immer geringer wird. Nun befindet sich aber in dem Rohmaterial eine stickstoffhaltige, schön krystallisirende, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, kaum in Benzol lösliche, indifferente, aschenfreie Substanz, welche wir nur in sehr kleiner Menge in reinem Zustande erhalten haben, sodass wir nur ihren Schmelzpunkt (94^0) und ihren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt feststellen konnten. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass die letzten Fällungen der Baryumsalze diese Verbindung als Verunreinigung in immer steigender Menge enthielten.

Sbst. A. 0.1576 g Sbst.: 0.1990 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.2391 g Sbst.: 0.2991 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 5.5 ccm N (16^0 , 753 mm). — 0.1644 g Sbst.: 0.0894 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{15}NBaO_5$. Ber. C 34.9, H 4.0, N 3.7, Ba 36.2.
Gef. » 34.44, 34.12, » 4.27, 4.75, » 3.7, » 32.6.

Sbst. B. 0.1630 g Sbst.: 4.4 ccm N (17^0 , 765 mm). — 0.1653 g Sbst.: 0.0831 g $BaSO_4$.

Gef. N 3.7, Ba 29.56.

Sbst. C. 0.1504 g Sbst.: 0.0710 g $BaSO_4$, also = 27.66 pCt. Ba.

Isohydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$.

Setzt man zu einer 10-procentigen Lösung von pilocarpoësaurem Baryum, $C_{11}H_{14}N_2O_5Ba$, eine 1-procentige Kaliumpermanganatlösung, so tritt zunächst ziemlich schnell Entfärbung ein, die mit zunehmender Verdünnung zwar langsamer erfolgt, aber erst, wenn mehr als 5 O auf jedes Molekül des Salzes verbraucht sind, auch nach 24 Stunden nicht erreicht wird. Jetzt wird durch Erwärmen der Flüssigkeit der letzte Rest Permanganat zerstört, vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit 60-procentigem Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt in sehr geringer Menge ein Salz, dessen Zusammensetzung gleich der des malonsauren Kaliums ist, das aber auch ein äquimoleculares Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Kalium sein kann. Die Lösung wird wieder zur Trockne verdampft, wieder in 60-procentigem Alkohol aufgenommen und diese Operation so oft wiederholt, bis das trockne Salz in dem verdünnten Wein-

geist völlig klar sich löst. Aus diesem Salz wurde durch Bleiacetat das Bleisalz gefällt, welches, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure lieferte.

Die Säure hinterbleibt nach dem Verdunsten ihrer Lösung in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 145° schmelzen, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, nicht in Benzol löslich sind. Zur Analyse wurde die Säure aus Aether umkrystallisirt.

0.1697 g Sbst.: 0.3032 g CO_2 , 0.1117 g H_2O . — 0.1433 g Sbst.: 0.2509 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 0.2892 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 48.3, H 5.7.

Gef. » 48.7, 47.7, 48.0, » 7.3, 6.8, 6.5.

Das Baryumsalz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung aus der heissen Flüssigkeit in kleinen Blättchen aus, die nur ein H_2O enthalten. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich. (Hydrochelidonsaures Baryum enthält nach Volhard $2\frac{1}{2}$ oder 2 H_2O ; siehe Ann. d. Chem. 253, 215.)

0.1118 g lufttrockenes Salz: 0.0818 g BaSO_4 , d. h. 43.02 pCt. Ba; $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ enthält 41.90 pCt.

0.1155 g Sbst. verloren bei 110° 0.007 g $\text{H}_2\text{O} = 6.06$ pCt., berechnet 5.5 pCt.

0.1066 g getrockneter Sbst.: 0.1030 g CO_2 , 0.0247 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Ba}$. Ber. C 27.18, H 2.56.

Gef. » 26.35, » 2.58.

Das Bleisalz, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Pb}$, wurde aus der freien Säure mittels Bleiacetat gefällt. Auf Zusatz von Bleiacetat oder Bleinitrat zu dem Kaliumsalz der Säure erhält man stets basische Salze mit wechselndem Bleigehalt. Das neutrale Bleisalz ist ein körnig krystallinischer Niederschlag, der sehr schwer in Wasser löslich ist.

0.1206 g Sbst.: 0.0962 g CO_2 , 0.0221 g H_2O . — 0.0919 g Sbst.: 0.0745 g PbSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Pb}$. Ber. C 22.17, H 2.06, Pb 54.62.

Gef. » 21.75, » 2.04, » 55.39.

Mit Kupfersalzen giebt das Kaliumsalz einen grünen, mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen Niederschlag. Das für die Hydrochelidonsäure als besonders charakteristisch bezeichnete, schwer lösliche Zinksalz haben wir mit einer äusserst geringen Menge Substanz zwar darzustellen versucht, aber nicht als Niederschlag erhalten. Wir betrachten dadurch noch nicht die Nichtidentität der Hydrochelidonsäure und der Isohydrochelidonsäure für erwiesen.

Die neben der Isohydrochelidonsäure in sehr geringer Menge entstehende Säure haben wir als Kaliumsalz analysirt. In zwei verschiedenen Darstellungen zeigte das Salz trotz schlecht stimmender Zahlen die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mit aller wünschenswerthen Sicherheit.

0.0276 g Sbst. verloren bei 110° 0,0028 g H₂O und gaben dann 0.0249 g K₂SO₄. — 0.1248 g Sbst.: 0.0831 g CO₂, 0.0104 g H₂O. — 0.0857 g Sbst.: 0.0874 g K₂SO₄. — 0.0369 g Sbst. verloren bei 100° 0.0033 g H₂O.

C₃H₂K₂O₄ + 1 1/2 H₂O. Ber. H₂O 9.1, C 20.0, H 1.1, K 43.3.

Gef. » 10.1, 10.3, » 18.2, » 0.9, » 47.0, 45.7.

Das Salz giebt starke Reaction auf Oxalsäure, sodass es entweder ein mit erheblichen Mengen Oxalat verunreinigtes Malonat, oder ein Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Salz ist. Erwägt man, dass das malonsaure Kalium 1 oder 2 H₂O enthält, das oxalsaure Salz 1 H₂O und das bernsteinsaure Salz 2 H₂O, also ein Gemisch äquimolecularer Mengen auf drei Atome Kohlenstoff 1 1/2 H₂O, so würden die Analysen sowohl für ein solches Gemenge, als für mit oxalsaurem Salz verunreinigtes malonsaures Salz sprechen.

Sobald die Constitution der Isohydrochelidonsäure mit Sicherheit aufgeklärt sein wird, lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus der Aufbau des Pilocarpins selbst ableiten, da jetzt genügend Erfahrungen hinsichtlich des Abbaus der Base vorliegen. Durch den Umstand, dass der zweite von uns an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert ist, sind wir genöthigt, die bisherigen Ergebnisse trotz der nicht abgeschlossenen Form mitzutheilen.

Berlin, März 1901.

114. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber das Hydrat des Sulfurylchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Giesst man Sulfurylchlorid in eiskaltes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein schön krystallisirtes Hydrat, welches auffallender Weise noch nicht bekannt zu sein scheint. Carrara und Zoppellari¹⁾ haben die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Sulfurylchlorid in Wasser löst, dabei aber die Bildung des Hydrates übersehen, weil sie nur bei Temperaturen von + 10° und + 30° arbeiteten. Diese Autoren wollten durch die Geschwindigkeit, mit der die Lösung eintritt, auch die Geschwindigkeit der Zersetzung des Sulfurylchlorids in Salzsäure und Schwefelsäure bestimmen. Sie haben dabei aber

¹⁾ Gazz. chim. 24, I, 364 [1894].