

Aus den Elementaranalysen haben wir seinerzeit für das Hämin die empirische Formel  $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$  abgeleitet. Die eben aufgestellten Structurformeln des Hämins enthalten ein Wasserstoffatom mehr. Bei dem hohen Molekulargewicht dieses Farbstoffs liegt der Unterschied im plus oder minus von einem Wasserstoffatom ganz innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Dass das Hämin kein salzaures Salz des Hämatins ist, wurde schon früher von uns gezeigt. Allem Anschein nach ist das Chlor mit dem Eisen verbunden, und beim Auflösen des Hämins in Alkalien, wobei es in Hämatin übergeht, wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. Es ist noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass das Eisen nicht zwei Kohlenstoff-, sondern zwei Stickstoff-Atome der beiden Porphyrinmoleküle verbindet. Im Acethämin ist es jedenfalls auch ein Imidwasserstoff, der durch Acetyl ersetzt ist.

In unserer letzten Publication<sup>1)</sup> haben wir darauf hingewiesen, wie leicht das Hämoporphyrin unter Wasseraustritt anhydridische, complexere Moleküle bildet. Durch die Abspaltung des Hämopyrrols als ihrer Muttersubstanz wird die Aufklärung ihrer Constitution wesentlich erleichtert. Wir zweifeln auch nicht daran, dass das Phylloporphyrin, mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid in Eisessig behandelt, Hämopyrrol geben wird. Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Einwirkung dieser Reagentien auf das Bilirubin, die thierischen Melanine und in erster Linie auf das Proteinochromogen resp. sein Brom- oder Chlor-Substitutionsproduct zu untersuchen.

#### 154. A. Bistrzycki und C. Herbst:

#### Ueber einige aliphatische $\gamma$ - und aromatische $\alpha$ -Aldehydosäuren.

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Als die am leichtesten zugängliche aliphatische  $\gamma$ -Aldehydosäure ist die Mucobromsäure zu bezeichnen, wenn man dieselbe als nach der von Hill und Stevens<sup>2)</sup> aufgestellten Formel I constituiert betrachtet:



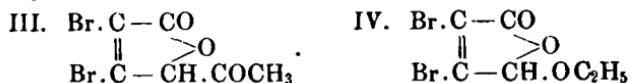
Indessen sind namentlich in neuerer Zeit Bedenken gegen diese Formel erhoben und ihr die Formel II von Anschütz<sup>3)</sup> entgegen-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiolog. Chem. 30, 431 [1900].

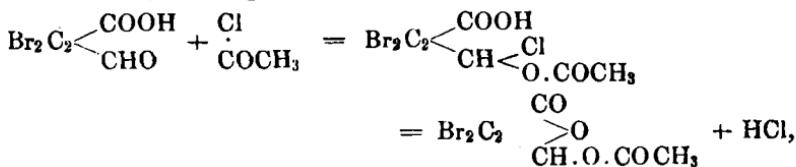
<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, Ref. 487 [1884].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 239, 177 [1887].

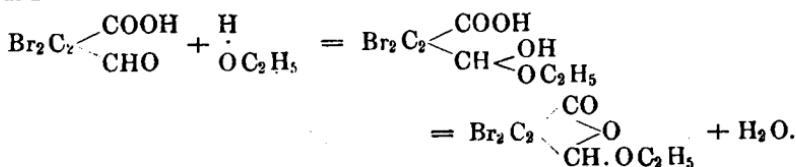
gestellt worden; sogar Hill selbst hat sich neuerdings — gemeinsam mit Cornelison<sup>1)</sup> und Dunlap<sup>2)</sup> — zu Gunsten der letzteren ausgesprochen. Es ist nämlich beobachtet worden, dass die Mucobromsäure eine Reihe von Derivaten liefert, die höchst wahrscheinlich den Lactonring der Formel II enthalten, z. B. ein Acetylproduct (III), einen Aethylester (IV) u. a.



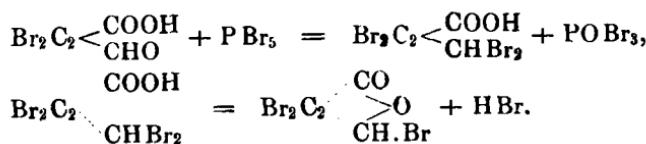
Allein wir glauben, dass sich die Entstehung dieser lactonartigen Derivate aus der Mucobromsäure auch unter Zugrundelegung der Formel I ganz ungezwungen erklären lässt, wenn man die wohl begründete Annahme macht, dass die in Betracht kommenden Reagentien mit der Aldehydgruppe primär Additionsproducte liefern, die erst in secundärer Reaction, unter Beteiligung der Carboxylgruppe und Abspaltung von Wasser, Salzsäure oder ähnlichen Verbindungen, in Lactonkörper übergehen; z. B.:



und



Aehnlich lässt sich auch die Bildung des lactonartigen **Mucobromylbromids** deuten:



Es ist ja bekannt, dass die Aldehydgruppe Alkohole<sup>3)</sup>, Säurechloride<sup>4)</sup>, Säureanhydride<sup>5)</sup> u. s. w. additionell aufzunehmen vermag.

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1894, I, 859 und 953.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1897, II, 571.

3) z. B. Bildung von Chloralalkoholat.

<sup>4)</sup> V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, S. 395, Anm. 3.

<sup>5)</sup> Geuther, Ann. d. Chem. **106**, 249 [1859].

Für die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in der Mucobromsäure spricht die Reaction der Letzteren mit Hydroxylamin<sup>1)</sup>, fuchsin-schweifiger Säure<sup>2)</sup>, Anilin<sup>3)</sup>, Phenylhydrazin und Hydrazin<sup>4)</sup>.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Mucobromsäure und die von ihr abgeleitete Mucophenoxybromsäure<sup>5)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C.COOH}$ , in ihrem Verhalten gegen Aldehydreaktien weiter zu prüfen und ferner diese Säuren in einigen anderen Reactionen mit den analog gebauten, aromatischen *o*-Aldehydosäuren zu vergleichen.

$\text{Br.C.COOH}$   
**Mucobromsäure-Phenylhydrazon,**  $\text{Br.C.CH:N.NH.C}_6\text{H}_5$

Wie Bistrzycki und Simonis<sup>6)</sup> gezeigt haben, wirkt Phenylhydrazin in heißer, alkoholischer Lösung auf Mucobromsäure derart ein, dass neben der zu erwartenden Hydrazonsäure zugleich deren inneres Anhydrid, das Phenylbromopyridazon,  $\text{Br.C.CO.N.C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Br.C.CH:N}$ , entsteht. Die Hydrazonsäure lässt sich unter diesen Bedingungen nicht rein erhalten; dagegen gelingt ihre Isolirung leicht, wenn man zu einer kalten, wässrigen Lösung von 1 g Mucobromsäure und 0.41 g krystallisirter Soda langsam 0.55 g salzaures Phenylhydrazin, gleichfalls in Wasser gelöst, hinzugiebt, den erhaltenen gelben Niederschlag in schwach erwärmtem, starkem Alkohol löst und allmählich warmes Wasser zusetzt. Die Säure krystallisiert in Form gelber Nadelchen, die sich bei 105—106° unter Schwärzung zersetzen; sie werden von kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung sofort aufgenommen und sind in der Kälte löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, beim Erhitzen auch in Benzol, sehr wenig löslich dagegen in heißem Ligroin.

0.1797 g Sbst.: 0.2277 g  $\text{CO}_2$ , 0.0404 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. C 34.48, H 2.29.  
Gef. » 34.55, » 2.49.

**Mucophenoxybromsäure-Phenylhydrazon,**  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C.COOH}$   
 $\text{Br.C.CH:N.NH.C}_6\text{H}_5$

1.5 g mucophenoxybromsaures Kalium gibt mit 0.5 g salzaurem Phenylhydrazin in kalter, wässriger Lösung einen flockigen Nieder-

<sup>1)</sup> Hill und Cornelison, Chem. Centralblatt 1894, I, 954; vgl. auch diese Berichte 32, 536 [1899].

<sup>2)</sup> Pinner, diese Berichte 28, 1886 [1895].

<sup>3)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 30, 694 [1897]; Simonis, ebenda 34, 509 [1901].

<sup>4)</sup> Bistrzycki und Simonis, diese Berichte 32, 534 [1899].

<sup>5)</sup> Hill und Stevens, diese Berichte 17, Ref. 486 [1884].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 32, 534 [1899].

schlag, der aus wässrigem Alkohol in Form tiefgelber, mikroskopischer Nadelchen krystallisiert. Sie schmelzen bei  $157^{\circ}$  unter Zersetzung und sind schon in der Kälte löslich in Alkohol und Aceton, sowie in heissem Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

0.1874 g Sbst.: 0.3668 g  $\text{CO}_2$ , 0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2048 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $16^{\circ}$ , 710 mm). — 0.1758 g Sbst.: 0.0918 g  $\text{AgBr}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. C 53.18, H 3.60, N 7.75, Br 22.16.

Gef. » 53.38, » 3.74, » 7.89, » 22.21.

Dass bei der Einwirkung des Phenylhydrazins die Carboxylgruppe der Mucophenoxybromsäure unverändert geblieben ist, folgt aus der Löslichkeit des Productes in kalter, verdünnter Sodalösung. Ausbeute fast quantitativ.

Phenyl-phenoxy-brom-pyridazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}(\text{COH})\text{N})\text{C}_6\text{H}_5$ .  
Br. C. CH:N

Die vorstehende Hydrazonsäure lässt sich leicht in ein inneres Anhydrid verwandeln, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid kocht. Versetzt man die dabei erhaltene und abgekühlte Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelbe, feine Nadelchen vom Schmp.  $115^{\circ}$  bildet. Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, ein wenig selbst in Ligroin.

0.1596 g Sbst.: 0.3272 g  $\text{CO}_2$ , 0.0480 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1974 g Sbst.: 0.1064 g  $\text{AgBr}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. C 55.97, H 3.20, Br 23.32.

Gef. » 55.89, » 3.34, » 23.42.

Die Unlöslichkeit der Substanz in kalter, verdünnter Sodalösung rechtfertigt die oben gegebene Constitutionsformel, nach welcher der Körper als ein Pyridazonederivat<sup>1)</sup> erscheint.

Mucophenoxybromsäure-Semicarbazone,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{C}(\text{COH})\text{N})\text{NH.CO.NH}_2$

wurde aus mucophenoxybromsaurem Kalium (3 Theilen) und Semicarbazidchlorhydrat (1 Theil) in kalter, wässriger Lösung mit quantitativer Ausbeute erhalten. Das röthlich-gelbe Rohproduct krystallisiert aus Alkohol in mikroskopischen, meist zu Aggregaten vereinigten Nadelchen, die sich bei  $195^{\circ}$  zersetzen. Es ist in siedendem Chloroform, Aceton, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig. Auch von kalter, verdünnter Sodalösung wird die Verbindung aufgenommen und durch Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung unverändert ausgeschieden.

<sup>1)</sup> Vgl. Bistrzycki und Simonis, diese Berichte 32, 535 [1899].

0.1656 g Sbst.: 0.2446 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.1732 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 710 mm). — 0.2030 g Sbst.: 0.1166 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 40.24, H 3.04, N 13.46, Br 24.39.  
Gef. » 40.22, » 3.26, » 13.60, » 24.43.

Br.C.COOH  
Mucobromsäure-Semicarbazone, Br.C.CH:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>

Vereinigt man äquimolekulare, kalte, wässrige Lösungen von Mucobromsäure (2 g) und krystallisirter Soda (1.1 g) mit einer eben solchen Lösung von (0.86 g) Semicarbazidechlorhydrat, so entsteht ein gelblich-weißer Niederschlag (1.5 g), der nach einigem Stehen aus heissem absolutem Alkohol krystallisiert wird. Farblose, mikroskopische Prismen vom Schmp. 215°, nahezu unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Alkohol und Eisessig, in welchen sie in der Hitze schwer löslich sind.

0.1992 g Sbst.: 25 ccm N (25°, 709 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.2390 g AgBr.  
C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 13.33, Br 50.79.  
Gef. » 13.27, » 50.85.

Die Verbindung ist in kalter Natriumbicarbonatlösung glatt löslich. Die Mucobromsäure (und ebenso die Mucophenoxybromsäure) hat also auch in diesem Falle als wahrer Aldehyd mit dem Semicarbazid<sup>1)</sup> reagirt, ohne dass eine Lactonisirung eingetreten ist. Um den Einwurf auszuschliessen, dass die Mucobromsäure möglicherweise erst bei der Einwirkung der Sodalösung oder der in Freiheit gesetzten Semicarbazidbasis aus der Lactonform in die Säure umgelagert worden sei, wurde der Versuch wiederholt, indem eine ganz schwach erwärmte Lösung von Mucobromsäure in sehr verdünntem Alkohol mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidacetat (aus dem Chlorhydrat und Natriumacetat) versetzt wurde. Auch hier fiel sofort das obige Semicarbazone aus.

Br.C.CO.NH  
Dibrompyridazon, Br.C.CH:N

Krystallisiert man dieses Semicarbazone nicht aus absolutem Alkohol, sondern aus Eisessig um, so erhält man Krystallnadeln vom Schmp. 218°, die sich in Sodalösung merklich schwerer als das Semicarbazone lösen.

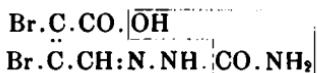
0.2064 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 704 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.3082 g AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 11.02, Br 62.99.  
Gef. » 11.13, » 62.97.

Die Analysenzahlen, sowie das Verhalten des Körpers charakterisiren ihn als Dibrompyridazon. Die Identität mit dem bereits be-

<sup>1)</sup> Thiele und Stange, Ann. d. Chem. 283, 1 [1894].

kannten Dibrompyridazon von Bistrzycki und Simonis<sup>1)</sup> wurde durch directen Vergleich beider Präparate festgestellt. Die Entstehung des Dibrompyridazons aus dem Semicarbazon ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Die analoge Reaction beim Opiansäuresemicarbazon hat Liebermann<sup>2)</sup> bereits beobachtet. Da die Untersuchung zum Dibrompyridazon geführt hatte, wurde zur Vervollständigung der Kenntniss desselben versucht, es zu alkyliren oder acyliren. Leider blieben alle dahin ziellenden, vielfach variirten Bemühungen erfolglos. Deshalb wurde versucht, ein Benzoylbrompyridazon indirect zu erhalten.

Mucobromsäure-Benzhydrazon,  $\text{Br.C.COOH}$ ,  
 $\text{Br.C.CH:N.NH.CO.C}_6\text{H}_5$   
 wird durch Zusammengiessen und Kochen absolut-alkoholischer Lösungen von 2 Theilen Mucobromsäure und 1 Theil Benzhydrazid erhalten. Der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag krystallisiert aus wässrigem Alkohol in feinen, verfilzten Nadelchen. Zersetzungspunkt 140—141°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol; wird schon von kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen.

0.1896 g Sbst.: 0.2442 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 712 mm). — 0.2172 g Sbst.: 0.2174 g Ag Br.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}_2$ . Ber. C 35.10, H 2.12, N 7.44, Br 42.55.  
 Gef. • 53.13, • 2.40, » 7.62, » 42.59.

Benzoylbrompyridazon,  $\text{Br.C.CO.N.CO.C}_6\text{H}_5$ .  
 $\text{Br.C.CH:N}$

Kocht man das obige Benzhydrazon einige Minuten lang mit Phosphoroxychlorid und fügt nach dem Erkalten der Lösung unter guter Kühlung vorsichtig Wasser hinzu, so scheidet sich ein fester Niederschlag aus. Aus absolutem Alkohol krystallisiert er in fast farblosen, mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Prismen, die sich bei 187° zersetzen. Sie sind sehr leicht löslich in kaltem Aceton, weniger in warmem Alkohol, Eisessig oder Chloroform, schwer löslich in siedendem Benzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 585 [1899]. Auch das Dibrompyridazon aus Mucobromsäure und Hydrazinacetat schmilzt bei 218°, nicht, wie früher angegeben wurde, bei 224°.

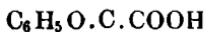
<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 178 [1896].

0.1196 g Sbst.: 0.1614 g CO<sub>2</sub>, 0.0194 g H<sub>2</sub>O. — 0.1830 g Sbst.: 0.1928 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 36.87, H 1.67, Br 44.69.  
Gef. » 36.81, » 1.80, » 44.83.

Da die Substanz in wässriger Soda unlöslich ist, rechtfertigt sich die obige Constitutionsformel. Versuche, durch Entbenzoylierung des Körpers zum Dibrompyridazon zu gelangen, verliefen negativ.

**Mucophenoxybromsäure-Benzhydrazon,**



lässt sich ganz analog dem vorhergehenden Benzhydrazon darstellen. Es krystallisiert aus Aceton in mikroskopischen, flachen Prismen, die bei 146° unter Zersetzung schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Aceton und Chloroform, sind sie fast unlöslich, in verdünnter, kalter Natriumbicarbonatlösung löslich.

0.1992 g Sbst.: 0.3830 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O. — 0.2078 g Sbst. 0.1010 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 52.44, H 3.34, Br 20.56.  
Gef. » 52.42, » 3.74, » 20.68.

Die intramolekulare Anhydrisierung dieses Benzhydrazons zu einem Pyridazonerivat liess sich trotz Anwendung verschiedener wasserentziehender Mittel nicht durchführen.

**Opiansäure-Benzhydrazon,**



Da es nicht gelungen war, das Beuzoyldibrompyridazon zu entbenzoyliren, wurde versucht, ob es denn nicht möglich sei, ein analog gebautes Benzoylopiazon herzustellen und dieses dann durch Abspaltung der Benzoylgruppe in Opiazon selbst überzuführen.

Absolut-alkoholische Lösungen von 3 Theilen Opiansäure und 2 Theilen Benzhydrazid wurden einige Minuten gekocht und der beim Erkalten ausgeschiedene körnige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, mikroskopische, kurze Krystallchen, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen; schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Von verdünnter, kalter Sodalösung werden sie leicht aufgenommen.

0.1694 g Sbst.: 0.3862 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.1962 g Sbst.: 15.9 ccm N (15°, 710 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.19, H 4.87, N 8.59.  
Gef. » 62.18, » 5.06, » 8.77.

Erwärmst man dieses Benzhydrazon behufs Ueberführung in Benzoylopiazon mit Phosphoroxychlorid und fügt nachher Wasser

hinzu, so fällt zwar ein Niederschlag aus (Nadeln vom Schmp. 242°, aus Alkohol), allein in so geringer Menge, dass sie nicht einmal zur Analyse, geschweige denn zur Entbenzoylierung hinreichte.

Phtalaldehydsäure-Benzhydrazon,



wurde analog dem eben beschriebenen Benzhydrazon hergestellt. Es krystallisiert aus absolutem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, beim langsamen Erkalten in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen oder Täfelchen, beim schnellen Abkühlen in mikroskopischen, federartig angeordneten Nadeln. Sie schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 189° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Benzol, ziemlich in heissem Eisessig, leicht in verdünnter, kalter Sodalösung löslich.

0.1988 g Sbst.: 0.4780 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

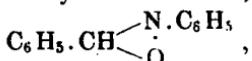
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.16, H 4.47.

Gef. » 67.27, » 4.77.

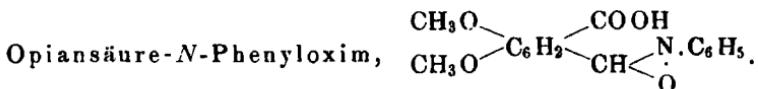
Leider gelang es auch hier nicht, eine intramolekulare Wasserabspaltung herbeizuführen.

Es wurde nun versucht, die von Bamberger<sup>1)</sup> zuerst beschriebene Reaction zwischen Phenylhydroxylamin und Aldehyden auf die Aldehydosäuren zu übertragen, um festzustellen, ob Letztere hierbei als Aldehyde oder ähnlich den Mineralsäuren<sup>2)</sup> reagiren würden.

Im ersten Falle war die Bildung von *N*-phenylierten Oximen zu erwarten, die dem *N*-Phenyl-Benzaldoxim<sup>3)</sup>,



analog wären, im letzteren Falle war eine Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu *p*-Aminophenol wahrscheinlich.



Die Lösungen gleichmolekularer Mengen von Opiansäure (1 g) und Phenylhydroxylamin (0.5 g) in absolutem Alkohol wurden vereinigt und einige Male aufgekocht. Beim Erkalten des Gemisches scheidet sich ein Product ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende, farblose, flache Nadelchen bildet. Schmp. 174°. Zerfließlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1556 [1894]; vgl. auch Wohl, ebenda S. 1434.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1549 und 1552 [1894].

<sup>3)</sup> Bezeichnung nach Beckmann, diese Berichte 27, 1957 [1894].

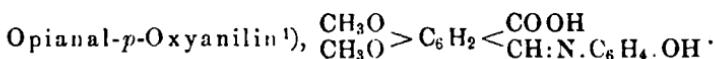
in Aceton, schon in der Kälte löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.1750 g Sbst.: 0.4098 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 701 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 63.78, H 4.98, N 4.65.

Gef. » 63.86, » 5.19, » 4.48.

Da die Verbindung von kalter, verdünnter Sodalösung leicht gelöst und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unverändert wieder ausgefällt wird, ist die Carboxylgruppe der Opiansäure augenscheinlich intact geblieben. Es kann also nur die Aldehydgruppe reagiert haben; deshalb ist der Verbindung in Analogie mit dem Product aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin die in der Ueberschrift gegebene Constitutionsformel zu ertheilen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass das Phenylhydroxylamin nicht etwa zu *p*-Aminophenol umgelagert worden sei und als solches reagiert habe. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung experimentell zu prüfen, haben wir fertiges *p*-Aminophenol mit Opiansäure zur Reaction gebracht.



Kocht man eine wässrig-alkoholische Lösung von 2 Th. Opiansäure und 1 Th. *p*-Aminophenol einige Augenblicke und lässt sie dann erkalten, so fällt ein Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol umkristallisierbar ist.

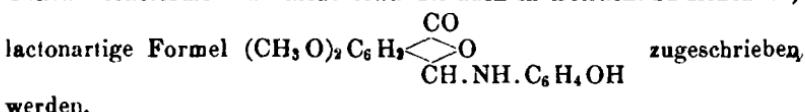
Die so erhaltenen glänzenden, mikroskopischen Täfelchen schmelzen bei 223° und sind schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aceton, Benzol, Ligroin. Sie sind also von dem vorstehenden Phenyloxim durchaus verschieden, jedoch, wie die Analyse zeigt, damit isomer.

0.1610 g Sbst.: 0.8762 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 63.78, H 4.98.

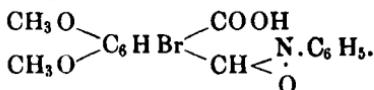
Gef. » 63.77, » 5.10.

Da der Körper in kalter, verdünnter Sodalösung momentan löslich ist, also Säurenatur besitzt, so muss ihm die oben gegebene Constitutionsformel und nicht etwa die auch in Betracht zu ziehende<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Die Benennung Opianal für den Rest  $\frac{\text{CH}_3\text{O}}{\text{CH}_3\text{O}} > \text{C}_6\text{H}_2 < \frac{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH:}}$  ist analog der Bezeichnung Benzal für den Rest C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH: gewählt.

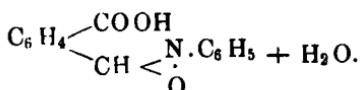
<sup>2)</sup> C. Liebermann, diese Berichte 29, 175 ff. [1896].

Bromopiansäure-*N*-Phenylloxim.

Die Bromopiansäure reagirt auf Phenylhydroxylamin unter den gleichen Bedingungen wie die Opiansäure, jedoch viel träger. Das Reactionsgemisch muss 3–4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht werden. Glänzende Prismen aus absolutem Alkohol. Die Verbindung ist löslich in kaltem Aceton, warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin; sie besitzt Säurecharakter.

0.2018 g Sbst.: 0.3730 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O. — 0.1920 g Sbst.: 0.0952 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>NBr. Ber. C 50.52, H 3.68, Br 21.05.  
Gef. » 50.41, » 3.84, » 21.10.

Phtalaldehydsäure-*N*-Phenylloxim.

Die Phtalaldehydsäure (1 g) reagirt mit Phenylhydroxylamin (0.72 g) in alkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen wie die Opiansäure. Das erkaltete Reactionsgemisch scheidet beim Zusatz von Wasser Krystalle ab, die in Alkohol und Eisessig in der Kälte löslich, in Benzol und Ligroin fast unlöslich sind. Aus wässrigem Alkohol krystallisiert das Product in Form farbloser, millimeterlanger Nadelchen, die, bei 80° getrocknet, den Zersetzungspunkt 125° besitzen und sich gleich der vorhergehenden Verbindung in Sodalösung lösen.

0.1500 g Sbst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 0.2017 g Sbst.: 11 ccm N (14°, 709 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.70, H 4.56, N 5.80.  
Gef. » 69.71, » 4.81, » 5.97.

Trocknet man die Nadelchen nicht bei 80°, sondern nur im Exsiccator, so lassen sie bei der Analyse einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser erkennen. Es muss dabingestellt bleiben, ob dasselbe als Krystallwasser zu betrachten ist oder der Verbindung constitutiv angehört.

0.1936 g Sbst.: 0.4598 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N + H<sub>2</sub>O. Ber. C 64.86, H 5.01.  
Gef. » 64.77, » 5.18.

Die Mucobromsäure und die Mucophenoxybromsäure, wie auch ihre Natriumsalze, reagiren gleichfalls auf Phenylhydroxylamin; doch

liess sich die Natur der entstehenden, theilweise ölichen Producte nicht aufklären.

Nicht erfolgreicher waren Versuche, die  $\gamma$ -Aldehydosäuren mit aromatischen *o*-Diaminen zu condensiren<sup>1)</sup>), indem sich die hierbei erhaltenen, roth gefärbten Körper nicht näher definiren liessen. Dagegen reagirt die Mucobromsäure auf Aethylendiamin in übersichtlicherer Art.

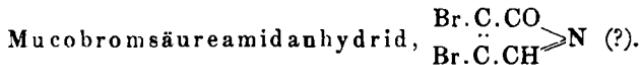
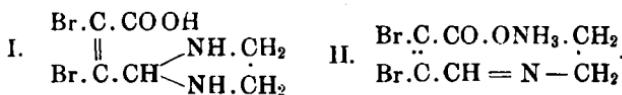
### Mucobromsäure-Aethylendiamin, $C_6H_8O_2N_2Br_2$ .

Tröpfelt man in eine absolut-alkoholische Lösung von 2.58 g Mucobromsäure (1 Mol.) 0.5 g Aethylendiaminhydrat (1 Mol.), so scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Krystallen besteht, welche sich bei  $117^{\circ}$  zersetzen. Da dieselben in keinem der in Betracht kommenden Lösungsmittel löslich sind und an der Luft bald verharzen, so wurden sie nach gutem Auswaschen mit Alkohol sofort im Vacuum, dann bei  $80^{\circ}$  getrocknet und direct analysirt.

0.1476 g Sbst.: 0.1294 g CO<sub>2</sub>, 0.0382 g H<sub>2</sub>O. — 0.2000 g Sbst.: 17 ccm N (170, 708 mm). — 0.2170 g Sbst.: 0.2690 g AgBr.

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.** Ber. C 24.00, H 2.66, N 9.03, Br 53.33.  
Gef. » 23.90, » 2.87, » 9.21, » 53.28.

Mit Rücksicht auf die Löslichkeit der Verbindung in kalter, verdünnster Sodalösung ist es wahrscheinlich, dass sie eine der beiden folgenden Formeln besitzt:



Löst man Mucobromsäureamid<sup>2)</sup> in sehr gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure, lässt erkalten und setzt unter guter Kühlung allmählich Wasser hinzu, so scheidet sich — leider in sehr mangelhafter Ausbeute — ein etwas bräunlicher Niederschlag ab, der in absolutem Alkohol, Eisessig, Aceton schou in der Kälte leicht löslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Er krystallisiert aus Eisessig in Form fast farbloser, mikroskopischer Nadelchen, die bei 153° schmelzen. Von verdünnter Sodalösung werden sie nicht aufgenommen.

0.2392 g Sbst.: 0.1738 g CO<sub>2</sub>, 0.0102 g H<sub>2</sub>O. — 0.2238 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 719 mm).

<sup>1)</sup> Bistrzycki, diese Berichte 23, 1042 [1890]; 24, 627 [1891].

<sup>2)</sup> Jackson und Hill, Chem. Centralblatt 1894 I, 859.

$C_4HONBr_2$ . Ber. C 20.08, H 0.41, N 5.85.  
Gef. » 19.82, » 0.80, » 5.98.

Der Analyse zufolge scheint das Product durch einfache intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Amid entstanden zu sein. Eine Dimerisirung, wie sie bei den Producten aus Phtalaldehydsäure und Ammoniak<sup>1</sup>), bzw. aus Brom- oder Nitro-Opiansäureamid<sup>2</sup>) beobachtet worden ist, scheint hier nicht eingetreten zu sein.

Immerhin ist es erwünscht, die oben gegebene Constitutionsformel, die einen Isopyrrolring enthält, durch weitere Versuche zu prüfen.

Die *o*-Aldehydosäuren bilden bekanntlich zwei Reihen von Estern<sup>3</sup>). Da von der Mucobromsäure nur eine Art von Ester bekannt ist, und zwar höchst wahrscheinlich diejenige mit lactonartiger Structur (vergl. die Einleitung), haben wir versucht, aus mucobromsaurem Silber und Aethyljodid einen normalen Ester herzustellen. Der in sehr geringer Ausbeute erhaltene Körper (Schmp. 85°) erwies sich aber bei der Analyse nicht als der erwartete Ester.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

**155. H. Thoms und R. Beckstroem: Ueber die Bestandtheile des Calmusöles.**

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 28. März 1901.)

In No. 24 der Pharmazeutischen Zeitung vom 23. März 1901 veröffentlichten aus dem Laboratorium von Heine & Co. in Leipzig v. Soden und Rojahn eine Arbeit über einen krystallinischen Bestandtheil des Calmusöles. Sie gewannen denselben aus den höchstsiedenden Antheilen eines galizischen Calmusöles. Auf Grund ihrer Analysen geben sie dem in glänzenden Blättchen vom Schmp. 165—166° krystallisirenden Körper die Formel  $C_{15}H_{26}O_2$ .

Wir sind bei der bereits vor längerer Zeit in Angriff genommenen Untersuchung von Calmusöl demselben Körper begegnet. Das betreffende Öl bestand aus einer uns von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellten Fraction, deren specifisches Gewicht bei 20° 1.0254, bei 22° 1.0232 beträgt. Ihr optisches Drehungsvermögen ist bei 26° im 2 cm-Rohr = —0.68°.

<sup>1</sup>) Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 536 [1893].

<sup>2</sup>) Bistrzycki und Fink, diese Berichte 31, 930 [1898].

<sup>3</sup>) Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 262 [1892].