

Menge entsteht. Die Angabe Weddige's erklärt sich dadurch, dass das Bromhydrat der secundären Base in Wasser sehr schwer, das der primären hingegen leicht löslich ist. Dadurch war das Letztere der Beobachtung des genannten Autors entgangen. Vermöge der verschiedenen Löslichkeit konnten wir die Salze leicht trennen. Dasjenige der primären Base schmilzt bei 192—193°.

0.2817 g Sbst.: 0.2447 g AgBr.

$C_8H_{11}ON$. Ber. Br 36.7. Gef. Br 36.8.

Das aus dem Salz abgeschiedene Phenoxäthylamin erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der auf anderem Wege von Schmidt¹⁾ und Schreiber²⁾ dargestellten Verbindung.

182. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Chinasäure.

(Eingegangen am 26. April 1901.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, Blätter und Köpfe von Zuckerrüben bei mässiger Wärme zu trocknen (Versuchen, die übrigens, der ungeeigneten Beschaffenheit der provisorischen Vorrichtungen halber, ergebnisslos waren), wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass zuweilen, bei Unterbrechungen der Operationen, in dem ziemlich langen und hohen Canale des Calcinirofens, durch den die Dünste in den Kamin abzogen, ein ganz eigenthümlicher, sehr unangenehmer, stechender Geruch aufträte, der mich sogleich entschieden an Chinon erinnerte. Auf mein Ersuchen, diesem Vorkommnisse einige Aufmerksamkeit zuzuwenden, wurde mir später mitgetheilt, man habe den Geruch noch einige Male, aber ohne jede erkennbare Regelmässigkeit wahrgenommen; zugleich erhielt ich eine Glasbüchse zugesandt, gefüllt mit einer weichlichen grauen Masse, die sich als Belag an den kälteren Stellen des Canals abgesetzt hatte und in der That den Geruch in auffälliger Weise erkennen liess.

Versuche, durch Behandeln mit Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln Chinon aus ihr auszuziehen, blieben ohne Erfolg; es wurden aus der ätherischen Lösung nur einige, allerdings scharf nach Chinon riechende Tropfen gewonnen, die aber syrupös blieben und sich beim Stehen dunkel färbten. Dagegen enthielten die alkoholischen Auszüge, neben harzigen schmierigen Stoffen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfielen, eine in Wasser und sogar in kaltem Wasser leicht lösliche Substanz von beträchtlichem Krystallisations-Vermögen und:

¹⁾ Diese Berichte 22, 3256 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 24, 189 [1891].

dieses gestattete, trotz der manigfaltigen Verunreinigungen und der geringen Menge des Rohstoffes, die Abscheidung einer kleinen Fraction des Körpers in reinem Zustande.

Aus heissem Alkohol krystallisirt, bildete er schöne, weisse, Salmiak-ähnliche Krystalle vom Schmp. 200° , deren Analyse zur Formel $C_7H_{10}O_8$ führte (gef. 48.17 pCt. C, 5.82 pCt. H, 46.01 pCt. O; ber. 48.27 pCt. C, 5.75 pCt. H, 45.98 pCt. O), und die sich in Wasser und Alkohol leicht zu einer neutral reagirenden und optisch inactiven Flüssigkeit lösten. Das Drehungsvermögen wurde untersucht, weil es nahelag, im ersten Augenblicke an einen, dem Péligot'schen Saccharin analogen Körper zu denken, umsomehr als, wie beim Saccharin, das Kochen mit Alkalien oder mit Kalkhydrat die Entstehung einer Säure bezw. eines Salzes bewirkte. Jedoch bestätigte sich diese erste Vermuthung nicht, vielmehr führte das Auftreten starken Chinongeruches bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, im Verbande mit dem ganzen übrigen Verhalten des Körpers, zu der richtigen Auffassung, dass in ihm das von Hesse ¹⁾ durch Erhitzen der Chinasäure auf $220-250^{\circ}$ dargestellte Chinid vorliege. Die Eigenschaften, die für dieses Anhydrid der Chinasäure angegeben werden, stimmen bestens mit denen der isolirten Substanz überein; auch lieferte diese, beim Kochen mit Kalkhydrat, das von Eykman ²⁾ beschriebene Calciumsalz der optisch-inactiven Chinasäure, das in feinen Nadeln krystallisirt, die lufttrocken die Zusammensetzung $(C_7H_{11}O_8)_2Ca + 4H_2O$ besitzen (gef. 8.14 pCt. Ca, 14.61 pCt. H_2O ; ber. 8.10 pCt. Ca, 14.57 pCt. H_2O), und bei der Zerlegung die krystallisirte optisch-inactive Chinasäure entstehen lässt. Die *i*-Chinasäure kann übrigens in ihre optisch-activen Componenten gespalten werden und zwar mittelst Chinin oder Brucin, sowie durch die Vegetation gewisser Mikroorganismen, die zuweilen beim Stehen der Lösungen binnen kurzem zu lebhafter Entwicklung gelangen; Hr. H. Siber, der diese Versuche ausführte, erhielt hierbei eine der längstbekannten *l*-Chinasäure in jeder Hinsicht analoge *d*-Chinasäure, die farblose luftbeständige Prismen vom Schmp. 164° bildete, sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether löste, für $c=10$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +44^{\circ}$ in wässriger Lösung zeigte, bei der Oxydation viel Chinon ergab und ein charakteristisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, in glänzenden grünen Kryställchen anschliessendes Kupfersalz lieferte, das wasserfrei der Formel $C_7H_{10}CuO_8$ entsprach (gef. 38.02 pCt. C, 4.04 pCt. H, 25.15 pCt. Cu, 37.79 pCt. O; ber. 33.12 pCt. C, 3.94 pCt. H, 25.09 pCt. Cu, 37.85 pCt. O), also völlig dem von Liebig ³⁾ beschriebenen Salze der *l*-Chinasäure gleicht. Eine weitere Untersuchung dieser Verhältnisse lag je-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 335.

²⁾ Diese Berichte 24, 1297 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. 6, 517.

doch ausserhalb des Rahmens der Arbeit und bleibt besser wohl den auf diesem Specialgebiete planvoll thätigen Fachgenossen überlassen.

Die Frage nach der Quelle des Chinons bzw. Chinids konnte, da die Trockenversuche inzwischen eingestellt und weitere Substanzmengen nicht zu beschaffen waren, nicht weiter verfolgt werden. Zunächst liegt natürlich die Voraussetzung nahe, dass die Rübenblätter, wie so mannigfaltige, andere, vegetabilische Gebilde, unter Umständen Chinasäure enthalten mögen; bisher war diese jedoch durch den Versuch noch nicht ganz sicher zu bestätigen¹⁾, und selbst wenn Chinasäure bestimmt und regelmässig nachgewiesen wäre, bliebe doch die Entstehung des Chinids noch unaufgeklärt, und es müsste namentlich erst geprüft werden, ob und unter welchen Bedingungen die Säure oder ihr Anhydrid etwa unzersetzt sublimirbar oder mit den Dämpfen anderer Stoffe gemeinsam flüchtig ist?

Insolange hierüber nicht weitere Aufschlüsse vorliegen, zu deren Gewinnung vielleicht die neuestens Verbreitung findenden industriellen Trockenverfahren für Rüben-Blätter und -Köpfe führen, bleibt daher die Möglichkeit bestehen, dass doch eine sonstige, directe oder indirecte Muttersubstanz des Chinids in Betracht zu ziehen sei, und in dieser Hinsicht möchte ich einer Beobachtung Erwähnung thun, die an sich allerdings sehr unvollständig blieb, vielleicht aber Anderen Anreiz zu Arbeiten in gleicher Richtung giebt, auf die ich selbst vorerst nicht zurückkommen kann. Einer Anregung Scheibler's folgend, wurden nämlich vor Längerem Versuche angestellt, Inosit, dessen Vorhandensein in Rübensäften ihm möglich schien, in Entzuckerungs-Laugen nachzuweisen; trotz vielfach abgeänderter Behandlungsweisen, unter denen fractionirte Fällungen mit verschiedenen Mitteln und in verschiedenen Lösungen, Vergährungen, Extraktionen, Dialysen u. s. w. die Hauptrolle spielten, gelang es nicht, Inosit aufzufinden; dagegen wurde in einem methylalkoholischen Auszuge ein krystallisirbarer Körper beobachtet, der durch Zusatz methylalkoholischer Barytlösung, oder alkoholischen ammoniakalischen Bleiessigs fällbar war und, aus dem gut ausgewaschenen Niederschlage in Freiheit gesetzt und durch Osmosepapier dialysirt, mit grösster Leichtigkeit krystallisirte. Die geringe Menge

¹⁾ Von den, nach der bekannten Zwenger-Siebert'schen Methode angestellten Versuchen zur Isolirung von Chinasäure aus dem Trockengut, führte nur ein einziger zur Gewinnung einer kleinen Menge eines Calciumsalzes, das in glänzenden, an der Luft rasch verwitternden Prismen krystallisirte, leicht in heissem Wasser und kaum in Alkohol löslich war und 6.75 pCt. Ca, sowie 30.04 pCt. H₂O enthielt (ber. für $[C_7H_{11}O_6]_2 \cdot Ca + 10 H_2O$: 6.64 pCt. Ca und 29.90 pCt. H₂O), also wahrscheinlich als Calciumsalz der Chinasäure anzusprechen ist; ob diese schon in den frischen Rübenblättern enthalten war oder etwa aus einer anderen Verbindung erst beim Trocknen unter bestimmten Umständen entstand, lässt sich nicht beurtheilen.

der Substanz ermöglichte nur eine Analyse, die zur Formel $C_6H_{12}O_4$ führte (gef. 48.57 pCt. C, 8.22 pCt. H, 43.21 pCt. O; ber. 48.65 pCt. C, 8.11 pCt. H, 43.24 pCt. O); der Körper bildete schöne farblose Prismen, die bei 224° schmolzen und in kleiner Menge unzersetzt sublimirten, war in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich, zeigte geringe (quantitativ aus Mangel an Material nicht mehr näher bestimmte) Rechtsdrehung, wurde von kochendenden Alkalien nicht angegriffen, reducirte Fehling'sche Lösung nicht und gab bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure viel Chinon; die weisse, körnig-krystallinische Baryumverbindung enthielt 60.94 pCt. BaO, was der Formel $2(C_6H_{12}O_4) \cdot 3 BaO$ entspricht (ber. 60.85 pCt.); die kleine Menge der Bleiverbindung genügte zur Anstellung einer Analyse nicht. Soweit nun diese, gleichfalls von Hrn. H. Siber ausgeführten Bestimmungen einen Schluss zu ziehen gestatten, möchte ich der Vermuthung Ausdruck geben, dass dem Körper $C_6H_{12}O_4$ die Constitution $C_6H_5(OH)_4(H)_2$ zukommt, d. h. dass er das bisher fehlende Mittelglied zwischen Phloroglucit und Quercit darstelle; man kann ihm demnach, in Analogie mit diesen Verbindungen, bis auf Weiteres als »Betit« (von Beta = Rübe) bezeichnen. Von einer Substanz $C_6H_5(OH)_4$ sind offenbar mehrere Formen möglich; nähere Ermittlungen hierüber, sowie über die Beziehung zwischen dem vermutheten Betit und der Chinasäure, die als seine Carbonsäure aufgefasst werden kann, seien den auf diesem Specialgebiete bewanderten Forschern anheimgestellt.

183. E. Vongerichten: Ueber Morphin.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Als »Morphidin« wurde vor Kurzem¹⁾ die ölige Base bezeichnet, die neben Phenanthren bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub erhalten wird. Führt man die Destillation richtig aus, d. h. unter Vorlage einer genügenden Schicht Zinkstaub-Bimsstein und unter sehr langsam fortschreitendem Erhitzen bei Anwendung von etwa je 5 g Morphin, so lässt sich die Bildung der früher²⁾ erhaltenen Körper, Aminbasen, pyridinartig riechender Basen, Pyrrol und dergl., die als Producte der trocknen Destillation anzusehen sein dürften, mit Ausnahme der Aminbasen vermeiden, man erhält ein hellbraun gefärbtes, bald krystallinisch erstarrendes Destillat. Vorgelegte verdünnte Salzsäure erhält gelbe Farbe und grüne Fluorescenz. Natronlauge fällt daraus etwas Morphin. Die Menge des Destillats beträgt etwa 5 pCt. des angewandten Morphins und gegen 8–10 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].