

wässriger Lösung, also in fast völlig dissociirtem Zustande, sind darin aber ebenso scharf nachweisbar, wie z. B. dissociirtes Ammoniumhydrat in wässrigen Ammoniaklösungen. Sie isomerisiren sich mit einer wechselnden, stets aber messbaren Geschwindigkeit autokatalytisch bezw. proportional der Concentration der Hydroxylionen — also bei Anwesenheit von Ammoniak rascher, bei Anwesenheit von Natron noch rascher — zu den Pseudobasen oder Carbinolen. Durch indifferente Medien werden aus wässriger Lösung solcher Basen, die, wie die Fuchsinbase, noch an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthalten, Anhydride von anderer Farbe (aus Fuchsin die braune Homolka'sche Imidbase) ausgezogen. Diese verhalten sich zu den primären Farbstoff-Ammoniumbasen genau wie Ammoniak zu Ammoniumhydrat; die Imidbase ist deshalb nicht als die wirkliche Base des Fuchsins zu bezeichnen, sondern als deren Anhydrid, wie sie denn auch durch Wasser fast vollständig wieder zur Ammoniumbase hydratisirt und dissociirt wird.

Da B. und V. an die Spitze ihrer Besprechung meiner Untersuchungen (l. c. S. 2851) den Satz gestellt haben, dass diese Farbstoff-Ammoniumhydroxyde in Folge der Bestimmtheit, mit der ich meine Ansichten ausgesprochen habe, »sogar in Lehrbüchern Aufnahme gefunden haben«, so wird man es wohl für gerechtfertigt halten, dass ich in Obigem die nach B. und V.'s Ansicht vermissten »überzeugenden Beweise für die Existenzfähigkeit dieser Ammoniumhydroxyde« im Sinne der Dissociationstheorie nochmals ausführlich gegeben habe.

529. P. van Romburgh: Ueber das Vorkommen von Zimmtsäureestern in einigen Guttapercha-Sorten.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Im vorigen Jahre erhielt ich von meinem Collegen, Prof. Wichmann, aus holländ. Neu-Guinea eine Probe von ihm selbst gesammelter Guttapercha, wahrscheinlich von einer neuen Palaquium-Art stammend, zugeschickt. Obgleich diese Guttapercha, laut der von mir ausgeführten Analyse (28.7 pCt. Gutta und 71.3 pCt. »Harze«), zu den minderwerthigen Sorten gehört, war dieselbe nicht spröde. Ich untersuchte die Harze in Gemeinschaft mit Dr. J. Sack. Es konnten zwei verschiedene Producte daraus gewonnen werden, wovon das eine, bei 145—149° unscharf schmelzend, krystallisirte, während das andere, das Hauptproduct, bis jetzt nur amorph erhalten werden konnte. Der

Schmelzpunkt, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 70° lag, stieg durch einige Krystallisationen aus verdünntem Aceton auf 122°.

Dieses Product lieferte beim Kochen mit alkoholischem Kali einen Alkohol (C 84.2, H 11.85), der, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 177—178° schmolz¹⁾ und eine bei 133° schmelzende Säure, die als Zimmtsäure charakterisirt wurde. Analysirt wurde das Silbersalz.

0.132 g Sbst.: 0.0551 g Ag.

$C_9H_7O_3Ag$. Ber. Ag 42.32. Gef. Ag 41.74.

Mit Braunstein oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt, lieferte die Säure Benzaldehyd, mit Methylalkohol und Salzsäure einen bei 36° schmelzenden Methylester.

Weiter studirten wir die Harze einer von mir selbst auf Java aus cultivirten Bäumen von *Palaquium calophyllum* gesammelten Probe Guttapercha. Diese war spröde und enthielt 33 pCt. Gutta und 67 pCt. Harze. Aus den Harzen konnten wieder zwei krystallisirte Producte erhalten werden: eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, Schmp. 228° (C 83.3, H 10.47) und eine bei 145° unscharf schmelzende (C 82.85, H 10.48), die mit Brom ein krystallisirendes Additionsproduct gab.

Durch die Uebersiedelung von Dr. Sack nach Surinam konnte das Studium dieser Verbindungen, von welcher nur kleine Quantitäten vorlagen, nicht weiter verfolgt werden.

In einer minderwerthigen Handelsguttapercha, welche im December des vorigen Jahres in grossen Mengen in Amsterdam vorrätig war, konnte ich durch Behandlung mit alkoholischem Kali ebenfalls Zimmtsäure nachweisen. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diese Guttapercha wenigstens zwei verschiedene Substanzen enthielt, wovon eine mit der hochschmelzenden aus *Palaquium calophyllum* die grösste Aehnlichkeit zeigte.

Gemeinschaftlich mit Dr. van der Linden habe ich das Studium dieser Producte verfolgt, und es zeigte sich alsbald, dass nicht nur die bei 228° schmelzende Verbindung, sondern auch die bei 145° schmelzende Zimmtsäureester darstellen.

Der Schmelzpunkt der hochschmelzenden Verbindung aus oben genannter Handelsguttapercha, wovon jetzt eine grössere Quantität zur Verfügung stand, erhöhte sich durch wiederholtes Umkrystallisiren, schliesslich aus Acetylacetat, auf 237.5° (corr. 242°). Durch Kochen

¹⁾ Bei vielen dieser aus Guttapercha erhaltenen Producte steigt der Schmelzpunkt gewöhnlich noch beim Umkrystallisiren aus Eisessig oder Acetylacetat.

mit alkoholischem Kali liefert sie, nebst Zimmtsäure, einen bei 210° schmelzenden Alkohol.

Durch Behandlung mit Zimmtsäurechlorid und Pyridin konnte aus diesem Alkohol der Ester synthetisch gewonnen werden. Derselbe zeigte den Schmp. 237° und war mit dem natürlichen Product völlig identisch. Auch das Acetat und das Benzoat dieses Alkohols wurden dargestellt. Der Schmelzpunkt lag resp. bei 212° und 262°.

Alle diese Verbindungen sind analysirt worden¹⁾. Wir ziehen es aber vorläufig vor, noch keine Formeln zu geben, weil man, wie die Erfahrung z. B. mit Cholesterin (mit welcher Substanz die erhaltenen Alkohole verwandt scheinen) gelehrt hat, sehr leicht falsch geht, wenn man nicht sehr verschiedene Derivate untersucht und analysirt hat. Die Oxydation des bei 210° schmelzenden Alkohols, welche zu gut krystallisirenden neuen Verbindungen führt, haben wir bereits in Angriff genommen.

Das aus *Palaequium calophyllum* erhaltene, bei 228° schmelzende Product giebt bei der Verseifung ebenfalls den bei 210° schmelzenden Alkohol. Es scheint also der Schmelzpunkt durch geringe Mengen einer anderen Verbindung heruntergedrückt zu sein. Der abgeschiedene, umkrystallisirte Alkohol lieferte durch Behandlung mit Zimmtsäurechlorid und Pyridin ebenfalls den reinen, bei 237.5° schmelzenden Zimmtsäureester.

Prof. Tschirch hat im vorigen Jahre²⁾ die Guttaperchachemie mit einigen Albanen (*Sphaeritalban*, *Isosphaeritalban* und *Krystallalban*) bereichert. Weil *Krystallalban* denselben Schmelzpunkt hat wie der aus *Palaequium calophyllum* erhaltene Ester, schien es nicht ohne Interesse, beide Verbindungen zu vergleichen.

Ich verdanke der Güte von Hrn. Tschirch einige Centigramme des von ihm dargestellten *Krystallalbans*. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als angegeben (234°). Mischt man das *Krystallalban* mit dem ganz reinen, bei 237.5° schmelzenden Zimmtsäureester, so liegt der Schmelzpunkt des Gemisches bei 236—237°. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wurde das *Krystallalban* verseift und lieferte eine bei 210° schmelzende Verbindung, nebst Spuren einer krystallisirten Säure, die bei 125° schmolz, der kleinen Menge wegen aber nicht umkrystallisirt werden konnte. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure trat der Geruch des Benzaldehyds schwach aber

¹⁾ Resultate der Analysen (im Mittel):

Zimmtsäureester, C 83.4, H 10.3, Acetat C 81.05, H 11.06,
Alkohol (210°), » 83.35, » 11.65, Benzoat » 82.49, » 10.23.

²⁾ Arch. d. Pharm. 241, 481 [1903].

deutlich auf. Wir halten deshalb das Krystallalban mit unserem Zimmtsäureester für identisch.

In der Guttapercha von Payena Leerii — von mir selbst auf Java von cultivirten Bäumen gesammelt — fand ich ebenfalls eine bei 234° schmelzende Verbindung, die aber keinen Zimmtsäureester darstellt. Mischt man dieselbe mit dem bei 237.5° schmelzenden Ester aus Handelsguttapercha, so wird der Schmelzpunkt etwa 20° erniedrigt.

Die Guttapercha von Palaquium Treubii lieferte mir bei der Behandlung mit alkoholischem Kali auch Zimmtsäure, die von Payena Leerii aber keine Spur.

Die Firma Weise & Co. in Rotterdam hatte die Güte, mir vor wenigen Tagen eine reiche Sammlung Guttapercha-Proben zur Verfügung zu stellen. In mehreren Proben konnte ich schon die Anwesenheit von Zimmtsäureestern constatiren.

Weitere Untersuchungen werden hoffentlich zeigen, welchen Einfluss die Anwesenheit dieser Ester auf die Eigenschaften der Guttapercha hat.

Utrecht. Organ.-chem. Laborat. der Universität.

**530. Rudolf Schenck und E. Ellenberger:
Ueber eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen
Substanzen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. August 1904.)

Unter tautomeren Stoffen versteht man solche, welche nach zwei verschiedenen Structurformeln zu reagiren im Stande sind. Man nimmt an, dass derartige Stoffe wirklich in zwei verschiedenen Formen auftreten können, dass aber ein Uebergang aus der einen in die andere ausserordentlich leicht von statten geht. Bei einer ganzen Anzahl von Stoffen hat man die beiden Formen rein darstellen können. Diese Möglichkeit ist aber nur vorhanden, wenn es gelingt, die Körper zur Krystallisation zu bringen.

Befinden sich die tautomeren Substanzen im flüssigen Zustande, so ist die Möglichkeit, die beiden Formen im reinen Zustande zu erhalten, eine beschränkte. Im allgemeinen werden sich, da wir es mit einem homogenen System zu thun haben, beide Formen in der Flüssigkeit neben einander vorfinden, und es wird zur Ausbildung eines