

§ 6. Nur mit einiger Wahrscheinlichkeit ergibt sich nach der gleichen Methode die Volumeconstitution des festen Thymols nach der Formel:

$$\text{Thymol} = \text{C}_{14}^1 \text{H}_{14}^1 \text{O}_1^1 \cdot v = 145.0 - 145.8: \text{Schröder} = 27 \times (5.37 - 5.40).$$

Die Stere 5.3 bis 5.4 entspricht, was ich hier nur erwähnen kann, sehr vielen sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen im festen Zustande. Hier kann ich darauf jedoch nicht näher eingehen.

Das Erntefeld ist jetzt ein sehr grosses und weites, doch kann die Ernte nur Garbeuweise eingeheimst werden.

Karlsruhe, den 6. November 1881.

468 Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der folgenden Abhandlung habe ich noch einige Beobachtungen zusammengestellt, welche die früheren Mittheilungen bezüglich der aus aromatischen Aldehyden und tertiären aromatischen Aminen entstehenden Condensationsprodukte ergänzen.

Bittermandelölgrün.

Seit meiner letzten Notiz¹⁾ über diesen Farbstoff habe ich noch die folgenden Salze analysirt, welche die gebräuchlichsten Formen sind, unter denen der Körper in den Handel gebracht wird.

Oxalat. Dieses Salz entsteht entweder beim Zusammenbringen der Farbbase mit Oxalsäure, oder auch direkt aus der Leukobase, wenn letztere in oxalsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein oxydirt wird. Es krystallisirt in cantharidenglänzenden, grossen Tafeln, löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab für

C	67.5 pCt.
H	6.2 -

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Doebner (diese Berichte XIII, 2224) für das Oxalat des „Malachitgrüns“ erhaltenen überein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 129.

Doebner giebt dem Salz die Formel $2C_{23}H_{24}N_2 + 3C_2H_2O_4$, für welche sich

C	67.4	pCt.
H	5.83	-

berechnen.

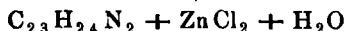
Zinkdoppelsalz. Das salzsaure Salz der Farbbase vereinigt sich mit Chlorzink zu einer Doppelverbindung, welche sich beim Concentriren der Lösung als feinpulveriger, grüner Niederschlag abscheidet. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in verdünntem Alkohol werden prachtvolle, dicke, cantharidenglänzende Prismen erhalten. Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab in Uebereinstimmung mit den Analysen von Doebner für

Zn	9.4	pCt.
Cl	17.4	-

(Berechnet für $3(C_{23}H_{24}N_2 \cdot HCl) + 2ZnCl_2 + 2H_2O$; für $Zn = 9.3$ pCt., $Cl = 17.7$ pCt.)

In meiner früheren Abhandlung l. c. wurde bereits ein Zinkdoppelsalz der Farbbase beschrieben, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist, also dem Chlorzinkanilin, $(C_6H_5NH_2)_2 + ZnCl_2$, entspricht.

Oxalat des Teträthyldiamidotriphenylcarbinols.

Von den Homologen des Bittermandelölgrüns hat in neuerer Zeit die entsprechende Aethylverbindung die Aufmerksamkeit der Technik erregt, indem dieser Farbstoff im Gegensatz zu der blaugrünen Methylverbindung durch eine prachtvolle gelbe Nuance ausgezeichnet ist. Die Fabrikation desselben geschieht in ganz analoger Weise, wie die Methylverbindung, indem man Diäthylanilin mit Benzaldehyd condensirt und die entstehende Leukobase in entsprechender Weise der Oxydation unterwirft.

Ein prachtvoll krystallisirendes Oxalat dieser Aethylfarbbase verdanke ich Hrn. Bindschedler in Basel. Dasselbe ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen, goldglänzenden, aus dicken Prismen zusammengesetzten Krystallaggregaten. Im gepulverten Zustande über Schwefelsäure oder Kalk getrocknet, verliert der Körper seinen Goldglanz und wird allmählich mattblaugrün.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab:

Gefunden		Berechnet für
		$C_{27}H_{32}N_2 + H_2C_2O_4 + H_2O$
C	70.3	70.7 pCt.
H	7.36	7.3 -

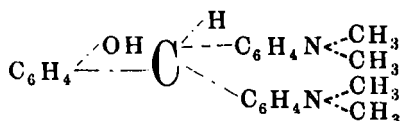
Salicylaldehyd und Dimethylanilin.

Zur Darstellung des aus diesen Körpern erhältlichen Condensationsproduktes erhitzt man auf dem Wasserbade 7—8 Stunden unter sorgfältigem Umrühren 10 Theile Salicylaldehyd, 22—25 Theile Dimethylanilin und 20 Theile Chlorzink. Wenn die Masse nicht mehr stark nach Salicylaldehyd riecht, wird Wasserdampf durchgeleitet, bis alles überschüssige Dimethylanilin abgetrieben ist; es hinterbleibt nun die neue Verbindung als zähe, grünliche Masse, von der man die Chlorzinklösung abgiesst. Die Lösung in siedendem Alkohol scheidet nach und nach beim Erkalten farblose, sternförmig gruppirte Nadeln ab. Oft werden Krystallaggregate von sehr erheblicher Grösse erhalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung ist in Wasser nur spurenweise löslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, sehr schwer in Ligroin, leicht dagegen löslich in siedendem Alkohol, sowie in Benzol.

Versetzt man die Lösung in Benzol mit nicht zuviel Ligroin, so scheiden sich prachthvolle, farblose Krystallrosetten ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 127—128° gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{26}N_2O$
C	79.4	79.7 pCt.
H	7.6	7.5 -

Nach seiner Bildungsweise und der Analyse ist dem Körper die Formel



zuzuschreiben, wobei die Hydroxylgruppe zum Methankohlenstoff die Orthostellung einnimmt, während die beiden Amidogruppen wahrscheinlich dazu in der Parastellung stehen.

Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Phenol. Mit Salzsäure und Schwefelsäure wurden krystallisirende Salze erhalten. In verdünnter Natronlauge löst sie sich auf; concentrirte Natronlauge scheidet aus dieser Lösung einen voluminösen Niederschlag, manchmal auch kleine Nadeln des Natronsalzes ab.

Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd oder Braunstein, wird die schwachsaure Lösung der Leukobase zu einem grünen Farbstoff, dem „Salicylaldehydgrün“ oxydirt.

Dieses Grün wird aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Kochsalz oder essigsaurem Natron in Flocken abgeschieden, die in reinem Wasser löslich sind. Die mit Alkali gefällte Farbbase enthält noch die Hydroxylgruppe, da sie sich in stark verdünntem Alkali löst. Die mit dem Salicylaldehydgrün gefärbten

Muster sind von mehr gelbem Ton, als die mit Malachitgrün hergestellten.

Acetylverbindung der Leukobase. Das Reaktionsprodukt aus Salicylaldehyd und Dimethylanilin wird beim längeren Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine wohl krystallisirende Acetylverbindung umgewandelt. Dieselbe wird aus der Lösung in Essigsäureanhydrid durch Wasser als dicke, ölige Masse abgeschieden, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser zu strahligen Krystallaggregaten erstarrt. Aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in prachtvollen, irisirenden Blättchen vom Schmelzpunkt 144° .

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_2OC_2H_3O$
C	77.05	77.3 pCt.
H	7.4	7.2 -

Die Acetylverbindung giebt bei der Oxydation ebenfalls ein schönes Grün.

Paroxybenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation der tertiären Base mit dem Paroxybenzaldehyd vollzieht sich genau so, wie mit Salicylaldehyd. Das Reaktionsprodukt wird zweckmässig aus Alkohol krystallisirt. Es scheiden sich glänzende, meist concentrisch gruppirte Krystalle ab, die sich an der Luft röthlich färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 163° beobachtet. Beim Schmelzen färbt sich die Substanz roth. Sie ist nur spurenweise in Wasser, leicht dagegen in Benzol oder Toluol löslich, sehr schwer in Ligroïn. Sie löst sich in stark verdünntem Alkali; aus dieser Lösung scheidet concentrirte Natron- oder Kalilauge voluminöse, farblose Niederschläge der betreffenden Alkalisalze ab.

Die Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
C	79.3	79.7 pCt.
H	7.7	7.5 -

Acetylverbindung. Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Substanz in eine Acetylverbindung verwandelt, welche aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kurzen Prismen sich abscheidet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 146° .

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_2OC_2H_3O$
C	77.2	77.3 pCt.
H	7.5	7.2 -

Die Leukobase aus Paroxybenzaldehyd und Dimethylanilin ist durch ihr Verhalten bei der Oxydation leicht von der isomeren Verbindung aus Salicylaldehyd zu unterscheiden. Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit Chloranil, so entsteht eine schön violett-

rothe Farblösung, welche auf Zusatz von Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren intensiv grün wird. Die grüne Lösung zeigt starken Dichroismus, im durchfallenden Licht rothviolett, im auffallenden grün. Die Faser wird von dieser Lösung grün angefärbt. Oxydirt man mit Braunstein in saurer Lösung, so erhält man eine grüne Farblösung von denselben Eigenschaften, Alkali fällt hieraus rothbraune Flocken der Farbbase, im Ueberschuss von Alkali bei starkem Verdünnen mit rothvioletter Farbe löslich, ebenso in Ammoniak.

Ein Streifen Papier mit der Farblösung getränkt, kann als Reagenz auf Ammoniak resp. Säuren dienen. Schon geringe Mengen von gasförmigem Ammoniak verwandeln die grüne Farbe desselben in rothviolett, während verdünnte Säuren die grüne Farbe wiederherstellen.

Der Grund für dieses eigenthümliche Verhalten der Farbbase dürfte wohl darin liegen, dass die Hydroxylgruppe zur Carbinolgruppe die Para-Stellung einnimmt. Man kann sich daher denken, dass bei Gegenwart von Säuren die Farbbildung analog wie beim Bittermandelölgrün stattfindet, dass dagegen auf Zusatz von Alkali die regenerirte Carbinolgruppe mit der aus dem Aldehyd stammenden Hydroxylgruppe, nach Art des Aurins, farbbildend wirkt. Hierfür spricht auch die Farbe der Lösungen.

Dass der Hydroxylgruppe in der That ein Einfluss auf die Farbbildung bei diesem Körper zugeschrieben werden muss, geht daraus hervor, dass die oben beschriebene Acetylverbindung der Leukobase bei der Oxydation ein reines Grün liefert, welches sich in seinem chemischen Verhalten in Nichts vom Bittermandelölgrün unterscheidet, keinen auffallenden Dichroismus besitzt und mit Alkalien eine nichtgefärbte Farbbase liefert.

Ueber Paranitrobittermandelölgrün.

Vor ungefähr 2 Jahren¹⁾ wurde eine kurze Mittheilung über einen neuen grünen Farbstoff gemacht, welcher aus Paranitrobenzoylchlorid und Dimethylanilin gewonnen war. Das bemerkenswerthe Verhalten dieses Körpers, worauf in der betreffenden Abhandlung aufmerksam gemacht wurde, veranlasste mich, diesen Farbstoff etwas genauer zu studiren. Ich bin jedoch bei dieser neuen Untersuchung nicht vom Paranitrobenzoylchlorid, sondern vom Paranitrobenzaldehyd ausgegangen.

Paranitrobenzaldehyd.

Die kurzen Angaben über diesen Aldehyd, der zuerst von O. Fischer und Ph. Greiff (d. Ber. XIII, 670) aus Paranitrobenzyl-

¹⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 800.

chlorid nach der Methode von Grimaux und Lauth dargestellt wurde, mögen folgende Beobachtungen, die ich schon vor einem Jahre gemeinschaftlich mit Hrn. H. Ostermaier gemacht habe, ergänzen.

Der Paranitrobenzaldehyd krystallisirt aus heissem Wasser in zollangen, farblosen, dünnen Prismen, er sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, jedoch ziemlich schwer. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig, leicht dagegen in Alkohol, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin.

Der Aldehyd verbindet sich mit concentrirtem primären Natriumsulfit zu einer in glänzenden, irisirenden Blättchen krystallisirenden Verbindung, die sich leicht in Wasser löst. Will man aus dieser Sulfitverbindung den Aldehyd möglichst quantitativ abscheiden, so ist es nöthig, die sehr concentrirte wässerige Lösung mit stark concentrirter Sodalösung zu versetzen. Hierbei scheidet sich der Aldehyd in kleinen farblosen Nadeln ab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 106° beobachtet. Der Körper besitzt einen sehr charakteristischen Aldehydgeruch.

Zur Analyse wurden bei ca. 80° getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. C_7H_5NO
C	55.64	55.63 pCt.
H	3.7	3.3 -
N	9.29	9.27 -

Der Aldehyd ist sehr unbeständig Reduktionsmitteln gegenüber. Schon eine verdünnte Lösung von schwefligsaurem Natron verwandelt ihn beim Erhitzen in rothgelbe Produkte. Dagegen ist er sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Man kann ihn sehr lange mit nicht zu concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass er merklich angegriffen wird.

Chromsaures Kali und Essigsäure oxydiren ihn ebenfalls nur sehr langsam, dagegen wird er beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure glatt in Paranitrobenzoesäure übergeführt.

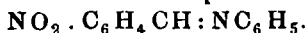
Uebergiesst man den Aldehyd mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, so bemerkt man, wie nach einiger Zeit die Nadeln zu einem fahlgelben Pulver zerfallen. Nach etwa 24 Stunden ist die Masse in ein ziegelrothes, amorphes Pulver umgewandelt. Der Körper krystallisirt nicht leicht, scheint jedoch seinen Reaktionen gemäss Nitrohydrobenzamid zu sein.

Mit Anilin vereinigt sich der Paranitrobenzaldehyd sehr leicht zu einer krystallisirenden Verbindung. Erwärmt man gleiche Theile des Aldehyds und Anilins auf dem Wasserbade, so trübt sich alsbald die Lösung durch abgeschiedenes Wasser. Nach etwa halbstündigem Erwärmen lässt man erkalten, zieht überschüssiges Anilin mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt den Rückstand aus

Aether. Man erhält schwachgelbgefärbte Plättchen. Aus Benzol und Ligroin werden concentrisch gruppirte Krystallaggregate erhalten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 93° beobachtet.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel



Verdünnte Säuren zelegen die Verbindung beim Kochen leicht wieder in die Componenten.

Paranitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Die Condensation des Aldehyds mit Dimethylanilin geht unter Mitwirkung von Chlorzink auf dem Wasserbade leicht und glatt von Statten. Nach beendigter Einwirkung kocht man die grünlichgelbe Masse wiederholt mit Wasser aus, später mit etwas verdünnter Salzsäure. Zur vollständigen Entfernung von nicht angegriffenen Rohmaterialien wird nun mit verdünntem Alkohol ein- bis zweimal ausgekocht und die zurückbleibende, bellgellgefärbte, krystallinische Masse zweckmässig aus heissem Toluol krystallisirt, wobei man zur rascheren Abscheidung der noch heissen Toluollösung etwa ein halbes Volum Alkohol zumischt. So wird der Körper in schönen, goldgelben Blättern erhalten, schwer löslich in Alkohol, sowie in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Verbindung schmilzt bei $176 - 177^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit, bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt aus siedendem Alkohol krystallisirt und hernach bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$
C	73.3	73.6 pCt.
H	6.68	6.6 -

Ihrer Bildungsweise und Analyse gemäss ist die Verbindung als Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethan zu bezeichnen.

In Säuren löst sich der Körper leicht auf und bildet farblose Salze.

Jodmethylat. Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man die Nitrobase in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° . Man destillirt dann den Holzgeist ab und erschöpft den Rückstand mit heissem Wasser. Die ziemlich concentrirte heisse Lösung wird tüchtig mit guter Thierkohle durchgeschüttelt, filtrirt und nun nach vorherigem nicht zu starken Abdampfen über Schwefelsäure gestellt.

Man erhält so schwachgelbgefärbte, kleine Nadeln, die häufig zu warzenförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind. Das Jodmethylat ist in absolutem Alkohol schwerlöslich; beim Erhitzen schmilzt die Substanz unter Entwicklung von Jodmethyl gegen 220° , wobei sie sich in eine grüne, harzige Masse verwandelt.

Die Analyse lehrt, dass sich 2 Jodmethygruppen angelagert haben.

		Berechnet für
Gefunden		$C_{23}H_{25}N_3O_3, 2 CH_3J + H_2O.$
J	37.4	37.5 pCt.

Das Krystallwasser lässt sich nicht direkt durch Wärmezufuhr nachweisen, da beim Erhitzen auf 100^0 die Verbindung schon etwas Jodmethyl verliert.

Tetramethylparaleukanilin. Zur Darstellung dieses Körpers wird die beschriebene Nitrobase in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub so lange reducirt, bis Ammoniak vollkommen farblose, krystallinische Flocken abscheidet. Man versetzt nun mit überschüssigem starken Ammoniak, trocknet den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag und löst hernach denselben in Benzol oder Toluol. Versetzt man nun die Benzollösung vorsichtig mit Ligroin, so fällt meist zuerst etwas Harz aus, wovon man abfiltrirt. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach längerem Stehen farblose, sternförmig gruppirte Blättchen oder auch wohl grosse, schöne Rosetten ab. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwerlöslich und scheidet sich daraus in kleinen flächenreichen, diamantglänzenden Krystallen ab. Durch Oxydation färbt sich die alkoholische Lösung an der Luft ziemlich rasch roth.

Der Schmelzpunkt der mehreremale aus Alkohol krystallisirten Substanz wurde bei $151 - 152^0$ beobachtet.

Die Analyse der bei 100^0 getrockneten Substanz ergab:

		Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3$
Gefunden		
C	79.9	80.0 pCt.
H	8.0	7.8 -

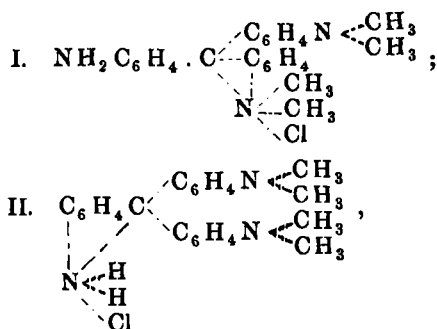
Die Verbindung ist als Tetramethylparaleukanilin zu betrachten, da sie beim Behandeln mit Jodmethyl dasselbe Jodmethylat liefert, wie Paraleukanilin.

Bei der Oxydation in schwach saurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Braunstein wird ein violettrother Farbstoff erhalten, der aus der Lösung durch Kochsalz oder essigsaures Natron in violetten Flocken sich abscheidet.

Die Salze der Farbbase sind in Wasser löslich und erzeugen auf der Faser Farbtöne, welche dem Methylviolett nahe stehen. Concentrirte Säuren verwandeln die Farbe, wie beim Methylviolett in grüngelb.

Der Farbstoff ist nach seiner Entstehungsweise und seinem Verhalten als Tetramethylpararosanilin zu betrachten.

Für die Constitution sind 2 Formeln denkbar, z. B. für das salzsaure Salz:



wovon jedoch wohl die zweite Formel wahrscheinlicher ist.

Paranitrobittermandelölgrün. Zur Ueberführung des oben beschriebenen Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethans in den Farbstoff wurde die schwachsaure Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit feingepulvertem Braunstein längere Zeit, etwa 10 — 12 Stunden bei 40 — 50°, digerirt.

Anfangs bemerkt man dabei deutlich den Geruch nach Formaldehyd. Die filtrirte Lösung wurde mit essigsaurem Natron und Kochsalz gefällt. Der abgeschiedene, gelbgrüne, feinflockige Niederschlag wird ausgewaschen, hierauf in verdünnter Salzsäure gelöst und nun die Farbbase mit Ammoniak gefällt. Nach sorgfältigem Trocknen kocht man zuerst mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt schliesslich den Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol. Man erhält so kleine, goldgelbe Prismen oder auch grosse, granatrothe Rosetten. Die so erhaltenen Krystalle zeigen nun vollkommene Uebereinstimmung mit dem früher aus Paranitrobenzoylchlorid erhaltenen Körper. Bei der Reduktion desselben traten genau dieselben Erscheinungen ein, wie bei dem früher erhaltenen Präparate.

Bezüglich der Zusammensetzung der Farbbase hatten die früheren Analysen für ein Paranitrodiamidotriphenylcarbinol etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt ergeben. Es wurde damals darauf aufmerksam gemacht, dass der Körper vielleicht ein Aether des Carbinols sei, eine Annahme, die darin eine Stütze fand, dass auch die Farbbase des Bittermandelöls beim Erhitzen mit Alkohol in einen Aether überzugehen vermag.

Zur Analyse der Farbbase habe ich daher neuerdings die vermittelst Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle in das schwefelsaure Salz verwandelt, und aus diesem die Farbbase mit Ammoniak wieder gefällt.

Der feinpulverige Niederschlag wurde auf der Saugpumpe sorgfältig ausgewaschen und bei 80° getrocknet.

Ich erhielt dann mit diesem Präparate folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3O_3$
	I	II	III	
C	70.5	70.6	70.45	70.6 pCt.
H	6.6	6.6	6.7	6.4 -
N	10.7	—	—	10.7 -

Der Körper muss wohl demgemäss als Paranitroderivat des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols bezeichnet werden.

Hiermit stimmt auch überein, dass das letzte Reduktionsprodukt des Farbstoffs mit dem oben beschriebenen Tetramethylparaleukanilin sich als identisch erwies. Weder Krystallform, noch Löslichkeit, noch das Verhalten bei der Oxydation liessen einen Unterschied erkennen.

Das „Paranitrobittermandelölgrün“ ist in seinen färbenden Eigenschaften vor allen bisher bekannten grünen Farbstoffen der Rosanilingrouppe durch eine brillante stark gelbe Nuance ausgezeichnet.

Ueber die Condensationsprodukte des Paranitrobenzaldehyds mit primären und secundären Basen werde ich demnächst eine Reihe von Beobachtungen mittheilen.

469. Heinrich Kiliani: Ueber das Verhalten von Gluconsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure zu alkalischer Kupferlösung.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Arthur Michael hat kürzlich¹⁾ die Annahme, dass die Reduktion einer alkalischen Kupferlösung durch Traubenzucker lediglich durch die im Molekül desselben enthaltene Formylgruppe veranlasst werde, als eine willkürliche bezeichnet, da es viele organische Oxyverbindungen gebe, welche ein ähnliches Verhalten gegen Metallsalze zeigen, wie z. B. Zuckersäure. Diese Bemerkung veranlasst mich zu folgender Mittheilung, umsomehr da die Frage, ob die durch Oxydation aus Dextrose bezw. Lactose entstehenden Säuren mit 6 Atomen Kohlenstoff im Molekül (nämlich Gluconsäure, Zuckersäure, Lactonsäure und Schleimsäure) noch alkalische Kupferlösung reduciren, aus theoretischen Gründen sicher von grossem Interesse ist.

Eine solche Reduktionsfähigkeit wird der Zuckersäure im Lehrbuche von Richter, der Gluconsäure und Lactonsäure in den bezüglichen Originalabhandlungen²⁾ zugeschrieben. Eine entgegengesetzte Beobachtung wurde betreffs der Zuckersäure bereits von Erdmann³⁾ betreffs der Gluconsäure von mir⁴⁾ mitgetheilt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2101.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 126; 122, 98.

³⁾ Gmelin, Handb. d. org. Chem. II, 892.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 185.