

Fluorescenz löst. Derselbe wendet eine höhere Temperatur und einen Ueberschuss von Schwefelsäure an. Es muss dahingestellt bleiben, ob der von mir aus der Citronensäure erhaltene Farbstoff damit identisch ist. Die Reaktion erfolgt bei der Weinsäure auch ohne Schwefelsäure, bei der Citronensäure genügt ein äusserst geringer Zusatz derselben, wie Schwefelsäure wirkt auch Chlorzink.

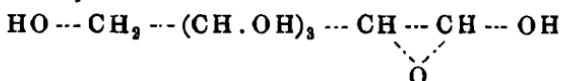
Ich bin nicht in der Lage, Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Körper zu machen und beabsichtige auch nicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Diese Farbstoffe zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Glycereinen von Reichl<sup>1)</sup> und nenne ich dieselben nach Analogie der Phtaleine — Tartreine und Citreine. Für die Farbstoffindustrie scheinen dieselben von untergeordneter Bedeutung zu sein und dürften kaum mit den Phtalsäureverbindungen in Concurrenz treten.

Mannheim, Chem. Fabr. Lindenhof.

477. H. Schiff: Ueber Helicin, Arbutin und Paraconin.

(Eingegangen am 12. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Formel, welche A. Michael (diese Berichte XIV, 2100) als die ihm früher für das Helicin wahrscheinlicher erschienene mitteilt, beruht ohne Zweifel entweder auf einem Schreibfehler oder auf einer Atomwanderung im Setzerkasten. Es scheint mir eher, als solle sie sich auf eine Glykoseformel:

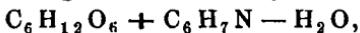


beziehen und wenn man bedenkt, welche mannigfachen andern Formeln noch für diesen Körper vorgeschlagen wurden, so dünkt es mich, als ob wir heute überhaupt noch kein vollgiltiges Material zu einer in's Einzelne gehenden Discussion der Glykoseformel in Händen hätten. Bei der Untersuchung verschiedener Glykoside war es auch mein Zweck nicht, die Constitution der Glykose zu ergründen. Ich habe mich dabei nur der wohl auch heute noch von den meisten Chemikern angenommenen Formel bedient, aber ich bin nicht einmal überzeugt, dass sämmtliche Glykoside dieselbe Glycose enthalten und ich gebe auch gerne zu dass, wie beim Populin, auch andere Hydroxyle zum Eintritt der Seitenketten dienen und in dieser Weise

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 235, 232.

mannigfache, isomere Verbindungen existiren oder käuflich darstellbar sein können.

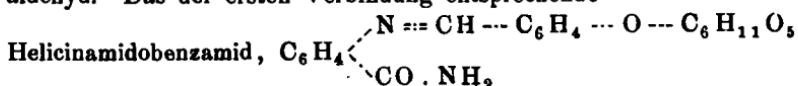
A. Michael stimmt übrigens darin mit mir überein, dass im Helicin Glykose und Salicylaldehyd in ätherartiger Verbindung angenommen werden müssen. Ich lasse unberürt, ob im Glykoseanteil noch eine Aldehydgruppe (COH) anzunehmen ist. Früher von mir mitgetheilte Angaben über ein Glykoseanilid,



und über Polyanilide von Glycosiden könnten allerdings zu Gunsten einer solchen Annahme angeführt werden, aber sie sind doch nicht streng bewiesen, da diese Anilide meist bei hoher Temperatur entstehen und da wohl auch andere Gruppen zur Bildung von Aniliden dienen könnten.

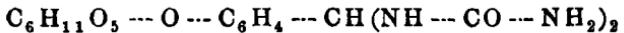
Die in meiner Formel des Helicins der Aldehydgruppe des Salicylanteils zukommende Stelle scheint Michael in gleicher Weise wie ich zu deuten, aber einige Zweifel scheinen ihm doch nicht ausgeschlossen. Da wo er sagt, dass meine Helicinformel einer weiteren Begründung bedürfe, folgt dann weiter: „Eine Hypothese über die Stellung des Salicylaldehydradikals im Helicin würde in der Erklärung der Eigenschaften des Glykosids eine gewisse Rechtfertigung finden“. — Nun will es mir scheinen, als ob sie eine gewisse Rechtfertigung nicht blos finden würde, sondern als ob sie eine genügende auch bereits gefunden habe.

Die Thatsache, dass Salicylaldehyd mit Eisenchlorid eine sehr intensive Phenolreaktion giebt, während dieselbe im Helicin verschwunden ist, deutet auf eine Verkettung mittelst des Phenolhydroxyls. Aber auch der leiseste Zweifel, als ob nicht etwa die Aldehydgruppe vielleicht bei der Verkettung mitbeteiligt wäre, ist nicht statthaft, so lange wir bei unseren Flächenformeln und bei der heutigen Bedeutung der Verkettungslehre stehen bleiben. Genügend wäre bereits die Thatsache, dass Salicin, ohne Abtrennung des Glykoseanteils, in Helicin übergeführt werden kann, auch wenn in der Zwischenzeit Tiemann und Reimer (diese Berichte VIII, 517) die Existenz einer Glykosalicysäure nicht im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht hätten. — In einer eben in den Annalen der Chemie veröffentlichten Notiz wird gezeigt, dass Helicin sich mit alkalischen und anderen Bisulfiten zu sehr löslichen aber krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Gegen Amidobenzoësäure (diese Berichte XII, 2032) und gegen Anilin und Toluidin (Ann. 154, 129) verhält sich Helicin wie Salicylaldehyd. Das der ersten Verbindung entsprechende



habe ich in der Zwischenzeit ebenfalls erhalten.

Bezüglich der Derivate mit Aminen steht mir übrigens noch ein reichliches Material zu Gebote, welches ich allmählich mehr zu meiner eigenen Belehrung gesammelt habe. Um nicht auf Monamine zurückzukommen, will ich hier nur angeben, dass Toluylendiamin und Benzidin mit zwei Molekülen Helicin krystallisirbare Verbindungen liefern, welche sich aber leicht färben. Ich habe auch ein Harnstoffglykosid aus Helicin erhalten von der Formel:



und ein analog zusammengesetztes Ureid wird mit Sulfoharnstoff gebildet. Sie bilden in Wasser sehr leicht lösliche, farblose Krystallpulver. Einige von diesen letzteren Verbindungen sollen demnächst kurz beschrieben werden.

Das Helicin ist ferner der Perkin'schen Reaktion, sowie der Addition von Cyanwasserstoff zugänglich. Erstere führte mich zu einem Gemenge von krystallisirenden Acetyl derivaten, deren Trennung einige Schwierigkeiten bietet; letztere habe ich noch nicht eingehender studirt.

Einzelne Aldehydreaktionen treffen übrigens beim Helicin nicht zu. Es verbindet sich wohl mit Ammoniak, aber ich habe keine dem Hydroxalicylamid vergleichbare Verbindung erhalten können. Ein früher (diese Berichte XIV, 317) beschriebenes, amorphes Helicin scheint ein aldehydisches Condensationsprodukt zu sein, aber es ist mir nicht gelungen, ein Benzoin des Helicins darzustellen.

Dennoch sieht man, dass die dem Salicylaldehydradikal im Helicin angewiesene Stellung genügend gerechtfertigt ist und an Hypothese gerade eben so viel und eben so wenig enthält, als die Grundlagen der Verkettungslehre überhaupt als auf Hypothese beruhend bezeichnet werden können.

---

Ein mir neuerdings zugekommenes, weit weniger hübsches und reines Präparat von Arbutin mit gegen 5 pCt. Asche und 3.05 pCt. Wassergehalt (für  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  berechnet sich 3.20 pCt.) zeigte doch wieder den auch bei anderen Präparaten beobachteten, doppelten Schmelzpunkt. Ein Theil schmilzt bei  $141 - 143^\circ$ , der Rest bei  $162^\circ$ . — Nun hat auch A. Michael (diese Berichte XIV, 2099) bei Verarbeitung von Arbutin ein bei  $140^\circ$  schmelzendes Gemenge von Arbutin und Methylarbutin erhalten. Er glaubt aber, dass dieser niedrigere Schmelzpunkt an Arbutin ziemlich reichen Gemengen zu komme und sich nicht, wie ich annehme, dem Schmelzpunkt des reinen Methylarbutins näherte. Das von Michael dargestellte Methylarbutin zeigt genau denselben Schmelzpunkt wie Arbutin ( $168^\circ$ ) und ist dies um so auffallender, als Methylhydrochinon ( $53^\circ$ ) sehr viel niedriger schmilzt als Hydrochinon ( $170^\circ$ ). Zur Lösung dieser Zweifel

will ich jetzt Methylarbutin direkt nach einer Methode darstellen lassen (Einwirkung von Jodmetyl auf eine Lösung von Arbutin in methylalkoholischem Kali), welche ich bereits im vorigen Jahre in der *Gazzetta chimica* angedeutet habe. Es wird sich dann zeigen, ob die beiderseits erhaltenen Methylarbutine identisch oder nur isomer sind.

In demselben Hefte der Berichte (XIV, 2105) befindet sich endlich noch eine Mittheilung von Michael über Paraconin, für dessen Darstellung er eine, wie es scheint, ergiebigere Methode aufgefunden hat. Michael verlässt die auch von mir zuerst vorgeschlagene Formulirung mit offenen Ketten und betrachtet das Paraconin als ein Pyridinderivat. Ich kann mich an der Discussion dieser Frage nicht mehr experimentell betheiligen, weil mir die mehrjährige Beschäftigung mit diesen Basen eine zu grosse Empfindlichkeit für den betäubenden Geruch derselben zurückgelassen hat. Die Beziehung auf einen Pyridinkern habe ich übrigens bereits seit mehreren Jahren für sehr wahrscheinlich gehalten, dass ich aber von Anfang an einer solchen Auffassung zuneigte, ersieht man aus einer im Jahre 1870 geschriebenen Abhandlung (Ann. 157, 352), wo ich die Formel des Paraconins im Anschluss an diejenige der Pyridinbasen entwickelt und auf den nahen Zusammenhang mit Koerner's Pyridinformel aufmerksam mache.

Das erst im vorigen Jahr von Lipp (Ann. 205, 7) beschriebene Paraconin aus Isobutyraldehyd wäre dann als ein Trimethylhydro-pyridin,  $C_5H_6(CH_3)_3N$ , aufzufassen und es wäre erklärlich, dass es in seinen Eigenschaften vom Paraconin abweicht. Der weit niedrigere Siedepunkt der Isoverbindung (145—147°) entspricht übrigens dem weit niedrigeren Siedepunkt des Isobutyraldehyds. Das früher von Ljubawin (diese Berichte IV, 976) aus Gährungsamylaldehyd dargestellte und von ihm als Valeridin beschriebene Valeroparaconin,  $C_{10}H_{19}N$ , wäre dann als das wahre Homologon der Lipp'schen Base zu betrachten.

Auch bei der von Michael angewandten Methode haben sich höher siedende, basische Produkte vorgefunden. Ich mache darauf aufmerksam, dass ich aus diesem Basengemenge bereits eine bei etwa 210° siedende Base,  $C_{16}H_{27}N$ , abgeschieden habe, welche bei 15° die Dichte 0.915 zeigt und schwach alkalisch reagirt (Ann. 166, 101).

Florenz. Istituto superiore.