

Lösung gegenüber der ammoniakalischen kommt nämlich bei der frischen Lösung in IV wenig in Betracht, weil dieselbe nur Spuren von Kohlenoxyd zu absorbiren hat. Die Flüssigkeit muss in den beiden Gaspipetten bis nahe an dem Dreiweghahn *h* stehen.

Der vorliegende Apparat ermöglicht eine genaue und vollständige Analyse sämtlicher Gasgemische. Man benöthigt hierzu nur diejenigen Gaspipetten, welche in dem Apparate selbst nicht enthalten sind, während man sonst neben Orsat's Apparat noch eine Gasbürette mit sämtlichen dazugehörigen Gaspipetten besitzen muss.

## II.

Um die kostspieligen und zerbrechlichen doppelten Hempelschen Gaspipetten durch einfache zuersetzen und das Arbeiten mit denselben zu vereinfachen, habe ich dieselben in folgender Weise modificirt.

Das Glasrohr *a*, Fig. 2, welches zum Füllen dient und gewöhnlich geschlossen bleibt, hat einen seitlichen Ansatz, auf welchen ein Kautschukballon *b*, aufgesetzt ist; die durch den Glashahn *h* absperrbare Capillare ist durch ein Schlauchstück *c* mit einer rechtwinklig abgelenkten Capillare verbunden. Bei der Handhabung der Pipette füllt man durch einen Druck auf den Kautschukballon die Capillare mit der Flüssigkeit und steckt das Ende der Capillare in das Schlauchstückchen, welches auf die Capillare *a*, Fig. 1, aufgesetzt ist. Man braucht also das Anfüllen der Capillare der Pipette nicht durch Hineinblasen zu bewirken. Auch das Anstecken einer mit Wasser gefüllten Verbindungscapillare entfällt.

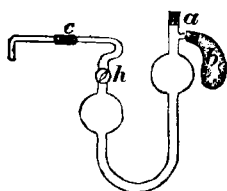
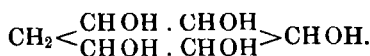


Fig. 2.

### 313. H. Kiliani und J. Schäfer: Ueber Quercit.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Nachdem Prunier<sup>1)</sup> gefunden hatte, dass der Quercit durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zu Benzol reducirt werden kann, stellte bekanntlich Kanonnikow<sup>2)</sup> auf Grund dieser Beobachtung sowie der von ihm vorgenommenen Bestimmung des Molekularbrechungsvermögens folgende Constitutionsformel für den Eichelzucker auf:



<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [5] 15, 1.

<sup>2)</sup> Beilstein, Hdb. 2. Aufl., I. 284.

Von dieser Auffassung ausgehend, behandelten sodann Kiliani und Scheibler<sup>1)</sup> den Quercit mit concentrirter Salpetersäure, in der Hoffnung, zu ähnlichen Producten zu gelangen, wie sie Maquenne<sup>2)</sup> kurz vorher aus dem Inosit gewonnen hatte. Ueberraschender Weise wurden aber dabei Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure erhalten, was Veranlassung gab, Zweifel an der Richtigkeit von Kanonnikow's Formel zu äussern.<sup>3)</sup>

Wir haben nun versucht, neue Beiträge zur Aufklärung der Constitution des Quercits zu liefern, einerseits, indem wir letzteren der Oxydation durch Kaliumpermanganat unterwarfen, andererseits, indem wir Brom bei Gegenwart von Wasser auf denselben einwirken liessen.<sup>4)</sup> Im ersteren Falle durfte man, wenn Kanonnikow's Auffassung der Wahrheit entsprach, mit Bestimmtheit die Bildung von Malonsäure erwarten; im zweiten dagegen erschien die Entstehung eines einfachen oder eines Doppel-Ketons möglich. Dieses sollte durch Kuppelung mit Blausäure zu einer ein- bzw. zweibasischen Säure führen, deren Constitution ohne Schwierigkeit zu ermitteln sein dürfte und somit Rückschlüsse auf jene des Quercits gestatten würde.

Leider waren unsere Bemühungen nur in ersterer Hinsicht von Erfolg begleitet. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen stiessen wir auf sehr grosse, augenblicklich nicht überwindbare Schwierigkeiten.

Oxydation durch Kaliumpermanganat. Versetzt man eine heiss bereitete und wieder völlig erkaltete Lösung von Quercit in Wasser (1:100) mit Permanganat (1:30), so beginnt die Reduction des letzteren erst nach etwa einer Stunde, verläuft aber dann bei weiterer Zugabe des Oxydationsmittels sehr rasch und energisch, so dass ein scharfes Ende der Reaction nicht zu erkennen ist. Wir unterbrachen deshalb den Versuch, nachdem auf 1 Theil Quercit 4 Theile Permanganat verbraucht worden waren. Nach erfolgter Filtration wurde die schwach gelb gefärbte Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt. Der gebildete pulvrige Niederschlag bestand lediglich aus oxalsaurem Kalk. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Eindampfen ziemlich weit concentrirt, mit Salzsäure übersättigt und sehr oft mit Aether geschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten eine zwar krystallisirbare, aber durch gelbe, klebrige Substanzen verunreinigte Säure. Dieselbe wurde zunächst in das Natriumsalz verwandelt, dessen mässig verdünnte wässrige Lösung mittels Blutkohle gereinigt und dann zum Theil mit Chlorbaryum, zum Theil mit Chlorcalcium versetzt. In

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 517.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [6] 12, 80.

<sup>3)</sup> l. c. S. 520.

<sup>4)</sup> Nach beiden Richtungen hin finden sich in der früheren Literatur über Quercit keinerlei Angaben.

beiden Fällen gewannen wir leicht krystallisirbare Salze, deren völlige Identität mit den bezüglichen Derivaten der Malonsäure insbesondere durch directen Vergleich festgestellt wurde.

Das Baryumsalz, ( $C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$ ), schied sich in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dieselben verloren bei  $100^0$  etwas mehr als 1 Mol. Wasser (ber. 6.5 pCt., gef. 7.5 pCt.) Für das theilweise entwässerte Salz berechnen sich 53.28 pCt. Baryum, gefunden wurden 52.49 pCt., entsprechend den Beobachtungen von Pinner und Bischoff<sup>1)</sup>.

Das Kalksalz bildete feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, deren Zusammensetzung wir in Uebereinstimmung mit Miczynski<sup>2)</sup> und Massol<sup>3)</sup> zu  $C_3H_2O_4Ca + 4H_2O$  fanden. Das Krystallwasser entweicht zum grössten Theile (22 pCt.) schon im Vacuum über Schwefelsäure, ein kleiner Antheil (4 pCt.) geht dann noch bei  $100^0$  weg, der Rest verbleibt aber auch bei dieser Temperatur noch in dem Salze.

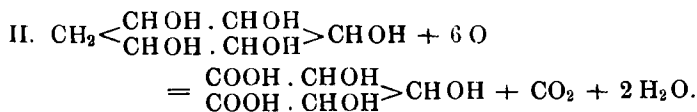
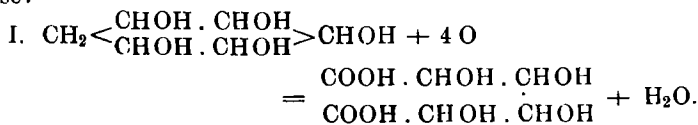
Analyse: Ber. für das lufttrockne Salz.

Procente: Ca 18.69.

Gef. » » 18.89.

Die Entstehung von Malonsäure bei der Oxydation des Quercits steht demnach zweifellos fest und bildet, insofern sie die Gegenwart des Radicals —  $CH_2$  — im Molekül des Quercits beweist, ein wichtiges Argument zu Gunsten der Formel von Kanonnikow.

Der Angriff der concentrirten Salpetersäure, welcher zur Bildung von Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure führt, erfolgt offenbar nicht an derjenigen Stelle, welche Kiliani und Scheibler vermuthet hatten, sondern direct an der Methylengruppe und zwar in doppelter Weise:



Ausser Malonsäure und Oxalsäure haben wir unter den Producten der Oxydation des Quercits durch Permanganat noch viel Kohlensäure, ferner in sehr geringer Menge eine vielleicht mit der Aepfelsäure isomere Säure und endlich nicht unbeträchtliche Quantitäten von Substanzen gefunden, welche alkalische Kupferlösung stark reduciren.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 179, 84.

<sup>2)</sup> Monatshefte 7, 260.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 108, 813.

Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser. Je 3 g fein gepulverter Quercit wurden mit 5 Theilen Wasser übergossen, dazu 3 Theile Brom gegeben und unter häufigem Umschwenken im verschlossenen Fläschchen stehen gelassen. Nach etwa 8 Tagen war das flüssige Brom verschwunden. Spült man hierauf die Flüssigkeit in eine flache Schale und trägt sofort unter kräftigem Umrühren Silberoxyd ein, so verdunstet das in gelöster Form noch vorhandene freie Brom mit zunehmender Leichtigkeit, in dem Maasse, als die Bromwasserstoffsäure an Silber gebunden und damit beseitigt wird. Sobald völlige Entfärbung erzielt ist, bringt man die Mischung wieder in eine Flasche und trägt weiteres Silberoxyd vorsichtig in kleinen Portionen ein, wobei energisch und andauernd geschüttelt werden muss, um so die letzten Antheile der Bromwasserstoffsäure zu entfernen, ohne einen Ueberschuss von Silber in die Lösung zu bringen<sup>1)</sup>. Die schliesslich abfiltrirte, farblose Lösung enthält aber noch erhebliche Mengen von gebundenem Brom; auf Zusatz von Silbernitrat bleibt sie zwar in der Kälte klar, beim Erhitzen damit entsteht aber wieder eine starke Ausscheidung von Bromsilber. Lässt man sie im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so wird sie allmählich gelb, dann roth, und enthält neuerdings freie Bromwasserstoffsäure. Direct krystallisirt aus ihr auf diese Weise nur der unverändert gebliebene Antheil des Quercits aus. Die Flüssigkeit reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst stark Fehling's Lösung, aber alle Versuche, das wahrscheinlich vorliegende Doppelketon als solches zu fassen, blieben erfolglos.

Versetzt man die frisch bereitete Oxydationsflüssigkeit, sofort nachdem sie vom Bromsilber abfiltrirt wurde, mit essigsauerm Phenylhydrazin, so tritt eine starke Rothfärbung auf und nach kurzer Zeit kann man unter dem Mikroskop die Ausscheidung von Oeltröpfchen beobachten. Nach 6—7 Stunden war der Boden mit einem fast schwarzen Harze bedeckt. Die hiervon abgossene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und noch 1—2 Tage stehen gelassen. Sie lieferte hierbei einen weiteren harzigen Niederschlag, in dem sich aber jetzt deutliche gelbe Krystallbüschel befanden. Diese waren etwas schwerer löslich in 95procentigem Alkohol als das anhaftende Harz, so dass durch vorsichtige Anwendung jenes Lösungsmittels eine annähernde Trennung der Krystalle von den Schmieren möglich wurde. Zur weiteren Reinigung erwies sich das Umkrystallisiren aus kochendem 50procentigem Alkohol als zweckmässig. Wir erhielten schliesslich

<sup>1)</sup> Die hier beschriebene Art der Entfernung von Brom und Bromwasserstoff aus solchen Oxydationsmischungen (z. B. bei der Darstellung von Glucensäure und ähnlichen Substanzen) besitzt nach meinen neueren Erfahrungen sehr grosse Vorzüge vor dem früher empfohlenen Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen.

gelbe oder gelbrothe, zu Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln, welche bei  $170^{\circ}$  zu sintern begannen und gegen  $180^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Die Farbe sowie die Ergebnisse der Analyse charakterisiren den Körper als ein Osazon.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{20}O_3N_4$ .

Procente: C 63.53, H 5.90, N 16.47.

Gef. » » 62.69, » 6.42, » 17.41.

Demnach scheint das Material nicht ganz einheitlich gewesen zu sein; immerhin aber zeigt sich annähernde Uebereinstimmung mit den berechneten Werthen. Da das Osazon sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet, erscheint wohl der Schluss gerechtfertigt, dass der Quercit durch die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser in ein Doppelketon von der Formel  $C_6H_8O_5$  verwandelt wird, wobei freilich noch verschiedene andere, namentlich auch bromhaltige Producte entstehen.

Unseren Plan betreffs Anlagerung von Blausäure mussten wir bei der geschilderten Sachlage natürlich aufgeben.

München, im Juni 1896.

### 314. A. Tschirch: Zur Chemie des Chlorophylls.

(Eingegangen am 22. Juni.)

In No. 9 der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft findet sich eine Notiz der HHrn. Schunck und Marchlewski, die einige Angaben bemängelt, die in einem Aufsätze von mir in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft enthalten sind. Da in der betreffenden Notiz keinerlei neue Thatsachen mitgetheilt werden, könnte ich mich jeder Aeusserung enthalten. Ich will jedoch den objectiven Thatbestand mit einigen Worten feststellen.

1. Mein Aufsatz in den Berichten der Deutschen botanischen Gesellschaft (1896 S. 76) trägt den Titel »Der Quarzspectrograph und einige damit vorgenommene Untersuchungen von Pflanzenfarbstoffen«. Titel und Wahl des Publicationsorgans zeigen, dass es sich um eine spectralanalytische Untersuchung zu pflanzenphysiologischen Zwecken handelt. In dem Aufsätze theile ich mit, dass es mir gelungen ist, eine Reihe neuer Bänder bei den Körpern der Chlorophyllgruppe dadurch aufzufinden, dass ich mich des Quarzspectrographen bediene, der erlaubt, das Ultraviolett aufzulösen. Ich zeige ferner, dass alle von mir daraufhin geprüften Chlorophyllsubstanzen ein früher für eine Endabsorption gehaltenes Band bei H Fraunhofer besitzen und dass dieses Band mit dem Soret'schen Blutbande im Violet zusammenfällt. Diese