

dass Glucose, in demselben Verhältniss mit Glycerin versetzt, mit derselben Hefe lebhaft vergohren wurde.

Diese Widersprüche mit den früheren Angaben sind nur so zu erklären, dass in allen Fällen, in denen Gährung beobachtet wurde, die ersten Oxydationsprodukte des Glycerins durch Erwärmung bereits verändert waren; es ist ja bekannt, wie leicht Glycerose durch Alkali bereits in der Kälte in Acrose übergeht. In der That, wenn man die nach Grimaux erhaltenen Flüssigkeit längere Zeit bei 60° hält, oder auch nur wiederbolt zur Entfernung von Säure im Vacuum bei 40° concentrirt, wie es Grimaux gethan, so nimmt die Reduktionsfähigkeit in der Kälte ab; versetzt man nun mit Hefe, so tritt eine allerdings recht schwache, aber deutliche, lang andauernde Kohlensäureentwicklung ein; ich konnte in einem Falle, in welchem 5g Glycerin in 100 ccm Wasser verwendet waren, in 14 Tagen 5½ ccm Gas erhalten. Freilich, Alkohol nachzuweisen, ist mir nicht gelungen. Bedenkt man, dass in der Flüssigkeitsmenge von 15 ccm noch vielleicht 10 ccm Gas gelöst waren, so erhöht sich das Volumen desselben auf ca. 15 ccm. Die Glycerose selbst erscheint demnach nicht gährungsfähig, erst nach ihrer Veränderung durch Erwärmung tritt Gährung ein; vielleicht entsteht ein Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen; einen solchen direct nachzuweisen, ist jedoch bis jetzt nicht gelungen.

75. Robert Behrend: Ueber zwei Formen des β -Aminocroton-säureesters.

(Eingegangen am 1. März.)

Der Schmelzpunkt des β -Aminocrotonsäureesters wird sehr verschieden angegeben.

Precht (diese Berichte 11, 1193) fand ihn meist unscharf bei 25—28°, einmal bei 37°.

Duisberg (Annalen der Chemie 213, 171) giebt 20—21°, und 19.5°, je nach Art der Darstellung an, Collie (Ann. d. Chem. 226, 301) 33—34°, Conrad und Eppstein (diese Berichte 20, 3055) 37°.

Sieht man von kleineren Differenzen zunächst ab, so stehen sich die Angaben Duisberg's, rund 20°, und die der übrigen Forscher, rund 35°, gegenüber. Thatsächlich sind beide Angaben richtig, der Ester krystallisiert in zwei verschiedenen bei 20° und bei 33° schmelzenden Formen.

Stellt man den Ester nach der Methode von Conrad und Eppstein durch Sättigen der ätherischen Lösung von Acetessigester mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumnitrat unter Kühlung dar, so

erhält man beim Verdunsten des Aethers sofort ein krystallinisches Product, das unscharf gegen 30° schmilzt.

Leitet man dagegen Ammoniakgas in unverdünnten Acetessigester und lässt die Temperatur auf 60° steigen, destillirt dann unter verminderter Druck, so bleibt das Präparat bei Zimmertemperatur flüssig. Beim Abkühlen mit Eis krystallisiert der grösste Theil, die Krystalle schmelzen aber bei Zimmertemperatur. Impft man jetzt bei Zimmertemperatur mit den nach Conrad und Epstein erhaltenen Krystallen, so bilden sich grosse, prismatische Krystalle, welche nach Abgiessen der flüssig gebliebenen Anteile und mehrfachem Umschmelzen und Abpressen bei 33° schmelzen.

Die Krystalle, denen noch Spuren von Oel anhafteten, wurden im Reagirglas mit eingesenktem Thermometer und Rührer geschmolzen, in ein Bad von $17-18^{\circ}$ gebracht und die Krystallisation durch Berühren des Bodens des Reagirlases mit Eis eingeleitet.

Die Temperatur stieg sofort auf 19.85° , um danu allmählich auf 19.80° zu sinken. Beim Einsetzen in Eiswasser erstarrte die ganze Masse sehr schnell, das Thermometer sank bis 19.2° .

Beim Schmelzen in einem Bade von 24° stieg die Temperatur, als die Masse rührbar wurde, auf 19.85° und ging dann langsam auf 20.15° , wo das letzte Eis verschwand.

Das Bad wurde jetzt auf $30-31^{\circ}$ erwärmt und mit Krystallen vom Schmelzpunkt 33° geimpft. Die Temperatur stieg sofort auf 32.5° und ging während des Festwerdens langsam auf 32.4° zurück. Beim Schmelzen in einem Bade von $35-36^{\circ}$ stieg das Thermometer langsam auf 32.6° , um dann rasch in die Höhe zu gehen.

Die Umwandlung der beiden Formen in einander lässt sich beliebig oft wiederholen, freiwillig krystallisiert beim Abkühlen unter 19° stets die niedrig schmelzende Form, beim Impfen mit der hochschmelzenden Form jedoch die letztere. Berührt man die wasserklaren, bei 20° schmelzenden Krystalle mit den hochschmelzenden, so gehen sie unter Trübung und beträchtlicher Erwärmung in die letzteren über. Diese stellen also den bei Zimmertemperatur stabileren Zustand dar.

Die gefundenen Schmelzpunkte machen auf grösste Genauigkeit keinen Anspruch, da der Ester, wie die Änderung des Schmelzpunktes während des Erstarrens zeigt, noch nicht absolut rein war; doch dürfte die erforderliche Correctur nur einige Zehntel Grade nach oben betragen.

Welche Bewandtniss es mit dem von Conrad und Epstein sowie Precht gefundenen Schmelzpunkt von 37° hat, bedarf noch der Aufklärung. Ich habe selbst Präparate in Händen gehabt, die bei der üblichen Bestimmung im Capillarrohr sich bei $34-37^{\circ}$ verflüssigten.

Der Frage, ob es sich hier lediglich um physikalische oder gleichzeitig um chemische Isomerie handelt, beabsichtige ich durch eine eingehendere Untersuchung näher zu treten.

Organisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Hannover.

76. C. Liebermann und S. Schlossberg: Ueber Meldola und Hughes' Naphtochinon und Monobromindon.

(Eingegangen am 2. März.)

Vor einigen Jahren beschrieben Meldola und Hughes¹⁾ als »drittes Naphtochinon« eine Substanz, welche sie aus Dibromnaphtol beim Behandeln mit Salpetersäure als Nebenproduct in allerdings minimaler Ausbeute (0.5 pCt. vom Ausgangsmaterial) erhielten und die sie für Peri-(1.8)-naphtochinon ansahen. Bei der Wiederholung ihrer Versuche behufs Gewinnung ihres Chinons sowie des gleichzeitig entstehenden Monobromindons ist es uns zunächst gelungen, eine etwas bessere Ausbeute, ca. 4 pCt. vom Ausgangsmaterial, an diesem Chinon zu erhalten. Die nähere Untersuchung desselben hat uns nun belehrt, dass dieses Naphtochinon keineswegs das »dritte« (1.8)-Naphtochinon, sondern ein Binaphtochinon, $C_{10}H_5O_2$, und zwar dasjenige ist, welches vor Kurzem von Witt und Dedichen²⁾ dargestellt worden ist.

Die etwas bessere Ausbeute an diesem Chinon erhielten wir ohne weitere Abänderung des Meldola-Hughes'schen Verfahrens, als dass wir etwas (um $\frac{1}{7}$) weniger Salpetersäure und diese abgeblasen und vom spec. Gewicht 1.48 anwendeten. Ueber die oben angegebene Höhe hinaus, vermochten indessen auch wir die Ausbeuten bisher nicht zu steigern.

Die Eigenschaften des von uns dargestellten Chinons stimmen durchweg mit den von Meldola und Hughes angegebenen überein, und genügen durchaus zur Identificirung dieser gut charakterisierten Substanz.

Schon der Schmelz- (besser Zersetzung-) Punkt dieser Substanz, der um $255-260^\circ$ liegt, erscheint für ein einfaches Naphtochinon recht auffällig. Noch mehr gilt dies von dem Schmelzpunkt der durch Reduction entstehenden Hydroverbindung und deren Acetylproduct, für welch' letzteres er gegen 240° (bei starker Schwärzung

¹⁾ Chem. Soc. Journ. N. S. Bd. 57, 393, 631 und 808.

²⁾ Diese Berichte 30, 2663.