

leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure. enthält kein Krystallwasser und schmilzt, indem es sich von  $249^{\circ}$  ab braun färbt, bei  $254-256^{\circ}$  zu einer schwach braunen Flüssigkeit.

0.1450 g Sbst.: 0.3849 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1463 g Sbst.: 7.0 ccm N ( $3^{\circ}$ , 746 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0940 g AgCl.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 72.55, H 6.05, N 6.05, Cl 15.33.

Gef. » 72.39, » 5.75, » 5.80, » 15.32.

Das Chloroplatinat ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisiert aus der heissen, wässrigen Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei ca.  $204^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2041 g Sbst.: 0.0500 g Pt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$ . Ber. Pt 24.38. Gef. Pt 24.50.

Das Chloraurat ist harzig und deshalb wenig charakteristisch.

Das Pikrat bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei ca.  $185-187^{\circ}$  schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $8^{\circ}$ , 751 mm).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{14}\text{N}_8$ . Ber. N 13.21. Gef. N 13.44.

## 97. Emil Fischer: Ueber einige Derivate des Helicins.

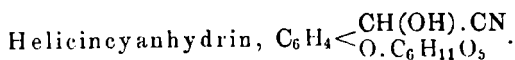
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar 1901.)

Um den asymmetrischen Verlauf der Synthese, welcher nach meinen Beobachtungen bei dem Aufbau kohlenstoffreicherer Säuren aus den Zuckern durch Anlagerung von Blausäure manchmal nachgewiesen werden kann<sup>1)</sup>, auf einfachere Fälle zu übertragen, haben Cohen und Whiteley<sup>2)</sup> viele Ester des Menthols so behandelt, dass ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Ihre Erwartung, nach Abspaltung des Menthols ein actives Product zu gewinnen, ist aber nicht in Erfüllung gegangen.

In der gleichen Absicht habe ich schon vor längerer Zeit einige Derivate des Helicins dargestellt, bin aber in Folge von experimentellen Schwierigkeiten auch nicht zum Ziele gelangt. Obgleich ich es für wahrscheinlich halte, dass es sich durch passendere Auswahl der Bedingungen erreichen lässt, so will ich doch die Beobachtungen in der unvollendeten Form mittheilen, da ich vorläufig nicht in der Lage bin, sie weiter zu verfolgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3231 [1894]. <sup>2)</sup> Proc. chem. soc. 16, 212 [1900].



Löst man 5 g Helicin in 25 ccm warmem Wasser und fügt nach raschem Abkühlen 1.2 g reine Blausäure zu, so scheidet sich zwar noch ein erheblicher Theil des Glucosids krystallinisch ab, geht aber beim kräftigen Schütteln im Laufe von 1—2 Tagen wieder in Lösung. Zur Isolirung des Cyanhydrins wird die Flüssigkeit unter möglichst geringem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 35° ist, bis zur Krystallisation eingedampft.

Die filtrirte Masse wird aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, wobei aber längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Man erhält so das Cyanhydrin in schönen, scheinbar quadratischen Tafeln, welche für die Analyse bei 110° getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug etwa die Hälfte der Theorie.

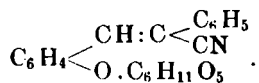
0.201 g Sbst.: 0.3981 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O. — 0.2574 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N O<sub>7</sub>. Ber. C 54.0, H 5.47, N 4.50.

Gef. » 54.0, » 5.49, » 4.80.

Die Verbindung schmilzt gegen 176° (corr.) unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol oder Wasser. Beim Kochen der Lösung erleidet sie ziemlich schnell Zersetzung in Blausäure und Helicin. In Folge dieser Unbeständigkeit ist mir bisher die Spaltung in Traubenzucker und Salicylaldehydcyanhydrin, von dem ich die active Form zu gewinnen hoffte, nicht gelungen. Sowohl beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, wie bei der Behandlung mit Emulsin fand mit der Abspaltung des Zuckers auch die Hydrolyse in Blausäure und Salicylaldehyd statt<sup>1)</sup>. Ebenso erfolglos war der Versuch, das Nitril zur Säure zu verseifen.

#### α-Phenyl-o-glucocumarsäurenitril.



Die Verbindung entsteht durch Condensation des Helicins mit Benzylcyanid. 3 g des Ersteren werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst, dann 1.4 g Benzylcyanid und 5 ccm einer 10-procentigen alko-

<sup>1)</sup> In neuerer Zeit ist wiederholt auf die lähmende Wirkung hingewiesen worden, welche die Blausäure auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Platin (Bredig, Anorganische Fermente, S. 65), oder auf die Gährung durch Zymase (E. Buchner, diese Berichte 31, 568 [1898]) ausübt. Es scheint mir deshalb nützlich, an dem Beispiel des Emulsins darauf aufmerksam zu machen, wie vorsichtig man bei der Generalisirung solcher Beobachtungen sein muss.

holischen Lösung von Natriumäthylat zugefügt. Nach dem Aufkochen wird vorsichtig Wasser zugesetzt, bis das Condensationsproduct krystallinisch ausfällt. Es wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt, woraus es in feinen verfilzten Nadeln ausfällt. Die Menge des Rohproducts betrug 50 pCt. und die des reinen Präparats 37 pCt. der Theorie. Für die Analyse waren die wasserhaltigen Krystalle bei 108° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1958 g Sbst.: 0.4710 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O.<sup>1</sup> — 0.3045 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 760 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 65.70, H 5.48, N 3.66.

Gef. » 65.60, » 5.62, » 3.69.

Die Substanz schmilzt bei 175—176° (corr.). Sie löst sich in etwa 90 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadelchen. In heissem Alkohol und Aceton ist sie leicht löslich. Chloroform und Ligroin lösen sehr schwer.

Die Versuche, durch Aufhebung der doppelten Bindung Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erzeugen, sind bisher gescheitert.

Ebenso erfolglos waren ähnliche Versuche mit dem von Tie mann dargestellten o-Glucocumaraldehyd.

## 98. A. Ladenburg. Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 26. Februar 1901.)

Schon seit längerer Zeit bin ich beschäftigt, eine genaue quantitative Bestimmung des Ozons aufzufinden, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alles in dieser Beziehung bisher Geleistete nur auf sehr schwachen Füßen ruht und namentlich keinerlei Controlle gestattet. Nach vielen z. Th. vergeblichen und ziemlich mühsamen Versuchen bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Wägung des Ozon-Sauerstoff-Gemisches wohl die zweckmässigste Grundlage für eine Ozonbestimmung abgeben müsse. Freilich ist noch in neuester Zeit behauptet worden, »dass es nicht angängig ist, ein gewisses Volumen ozonischen Sauerstoffes in einem Gasometer anzusammeln<sup>1)</sup>« etc.

Allein derartige unbegründete Urtheile konnten mich von meinem Vorhaben nicht abbringen. Und ich konnte mich auch sehr bald überzeugen, dass nicht das geringste Hinderniss besteht gegen das

<sup>1)</sup> vergl. Brunck, diese Berichte 33, 1835 [1900].