

fasste. Insbesondere hat sich aber A. Oppenheim<sup>1)</sup>, wenn auch vergeblich, bemüht, den Aethyläther der Brenztraubensäure zu gewinnen, und aus seinen Angaben lässt sich schliessen, dass er nur wenig Brenztraubensäuremethyläther gewonnen hat, als er brenztraubensaures Silber mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr erhitzte.

Nach folgender Methode, welche allgemeiner Anwendung fähig ist, lässt sich Brenztraubensäureäthyläther leicht gewinnen. Ein Gemisch gleicher Raumtheile Brenztraubensäure und Alkohol versetzt man vorsichtig mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure. Sobald die Reaction beendigt, d. h. die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wird letztere in Aether gegossen, der auf Wasser schwimmt. Brenztraubensäureäthyläther, kleine Mengen Essigäther, etwas Alkohol werden von dem Aethyläther aufgelöst und bleiben nach dessen Verdunsten zurück.

Der Brenztraubensäureäthyläther löst sich schwer in kaltem Wasser, zerfällt aber in Berührung mit demselben rasch in Säure und Alkohol. Versetzt man die wässrige Flüssigkeit mit Barytwasser, so entsteht nach kurzer Zeit ein Niederschlag von basisch hydrivinsaurem<sup>2)</sup> Baryt. Der Brenztraubensäureäthyläther zersetzt sich bei der Destillation, weshalb der Siedepunkt nicht scharf bestimmbar ist. Das um 130° Destillirende (die Hauptmasse) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherartig, zugleich nach Essigsäure und Brenztraubensäure riecht und gegen Wasser, resp. Barytwasser das vorhin angegebene Verhalten zeigt.

München, den 10. Februar 1881.

### 61. Hugo Schiff: Eine Modifikation des Helicins.

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

Wird Helicin nach Piria's Methode aus Salicin mittelst Salpetersäure von 20° B. dargestellt und wird dabei ein früher von mir beschriebenes Verfahren eingehalten, so kann bei Sommertemperatur in einem Tage etwa  $\frac{2}{3}$  des angewandten Salicins an vollkommen weissem, krystallisirten Helicin erhalten werden, während der Rest allmählig

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 1051.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 956. In einer demnächst zu veröffentlichenden ausführlichen Abhandlung werde ich auf diesen Körper zurückkommen, jetzt bemerke ich noch, dass die Brenztraubensäure mühelos in fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man sich einer Methode bedient, welche Hr. Erlenneyer bei der Glycerinsäure zuerst mit gutem Erfolg angewendet hat. Hr. Erlenneyer wird seine Entdeckung, von der er mir gegenüber einige Andeutungen fallen liess, demnächst der Oeffentlichkeit übergeben.

aus den Mutterlaugen in leicht trennbaren isomeren Nitrosalicylsäuren anschießt. Wird das Helicin auf einem Saugfilter gesammelt, zwischen porösen Ziegelsteinen ausgepresst und nach dem Trocknen an der Luft umkrystallisirt, so bleibt fast immer eine kleine Menge einer in Wasser nicht löslichen kleisterähnlichen Masse. Eine grössere Menge so behandelten Helicins, welches bei 105—110° getrocknet war und erst nach einem Jahre aus Weingeist umkrystallisirt wurde, liess hierbei eine beträchtliche Menge dieses gallertartigen Körpers zurück, welcher nach Waschen mit Alkohol und mit Wasser zu einem völlig weissen, stärkemehlartigen, geschmacklosen Pulver austrocknete. Reinstes mehrmal aus Weingeist krystallisirtes Helicin kann aber bei 110—115° getrocknet werden, ohne dass jener Körper entsteht. Wird jedoch reines Helicin mit 1procentiger Salpetersäure befeuchtet, mehrere Tage an der Luft ausgetrocknet und dann im Luftbade auf 110—115° erwärmt, so geht ein Theil des Helicins in diese amorphe Substanz über, ohne dass der Gewichtsverlust mehr beträgt als der dem Krystallwassergehalt entsprechende. Wird durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol das unveränderte Helicin entfernt, so bleibt eine gallertige, oder pulverige, weisse Masse zurück, welche auch bei 140facher Vergrösserung keine Krystallisation zeigt und nach dem Trocknen im Vacuo bei 110° kein Wasser abgiebt. Die so getrocknete Substanz hat noch die Zusammensetzung des wasserfreien Helicins. In zwei Präparaten wurde gefunden:

			Berechn. $C_{13}H_{16}O_7$
Kohlenstoff	55.37	55.10	54.93
Wasserstoff	5.65	5.69	5.63.

Das Verhalten ist indessen völlig verschieden von dem des Helicins. Das amorphe Helicin ist fast unlöslich oder sehr schwerlöslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig, worin das normale Helicin ziemlich löslich ist. Es färbt sich mit Kalilauge nicht gelb. Es verbindet sich nicht mit Ammoniak, während normales Helicin damit ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches, schon durch siedendes Wasser zersetzbares Additionsprodukt bildet. Amorphes Helicin löst sich in Acetanhydrid nur nach längerem Kochen, normales dagegen sehr leicht schon unterhalb 100°. — Amorphes Helicin ist auf die gelbe Lösung von Rosanilin in wässriger schwefliger Säure ohne Einwirkung, während das normale damit sogleich eine rothviolette, krystallisirbare Verbindung erzeugt. — Wasserfreies normales Helicin schmilzt bei 174°, das amorphe bräunt sich allmählig oberhalb 220° und zersetzt sich vollständig gegen 250°, aber ohne zu schmelzen.

Das amorphe Helicin spaltet sich indessen in Glykose und Salicylaldehyd, aber zu diesem Zwecke muss man es längere Zeit mit verdünnter (10 pCt.) Schwefelsäure kochen, während normales sich damit äusserst leicht spaltet. Trotz dieser grossen Unterschiede kann das

amorphe Helicin wieder sehr leicht in krystallinisches verwandelt werden; es löst sich leicht in schwach erwärmter, sehr verdünnter Salzsäure, ein kleiner Theil spaltet sich dabei, aber der grösste Theil krystallisirt beim Erkalten als normales Helicin.

Der durch Erhitzen des Helicins auf 180—185° entstehende gummmöse Körper scheint von dem vorstehend beschriebenen nicht wesentlich verschieden zu sein. Einige kleine Unterschiede erklären sich vielleicht aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen.

Das amorphe Helicin ist kein benzoinartiger Körper; es wird nicht erhalten, wenn concentrirte, weingeistige Helicinlösung mit Cyankalium in der Wärme behandelt wird. Vielmehr scheint hier eine Verbindung vorzuliegen, in welcher mehrere Helicinmoleküle durch den Sauerstoff der (CH.O) Gruppen mit einander verkettet sind, wie dies auch für andere polymolekulare Condensationsprodukte von Aldehyden angenommen wird. Es ist zu beachten, dass das Krystallmolekül des normalen Helicins, seinem Wassergehalt nach, bereits der Formel  $3 C_{13}H_{16}O_7 + 2 H_2O$  entspricht, und dass Piria das Benzohelicin und das Chlorhelicin ebenfalls krystallinisch und kleisterartig amorph, das Bromhelicin aber nur in gallertiger Form erhalten hat.

Soll bei Darstellung von Helicinderivaten entwässertes Helicin zur Anwendung kommen, so hat man darauf zu achten, dass das Helicin vor der Entwässerung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol von den letzten Spuren anhängender Salpetersäure befreit wird.

Florenz, Istituto superiore.

## 62. Georg Fraude: Notiz über die Erkennung der Quebracho-Rinde.

(Eingegangen am 14. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die Wirkungen der Quebracho-Rinde in den medicinischen Kreisen ein fortdauerndes Interesse beanspruchen, dürfte es von einigem Nutzen für die Käufer der Rinde sein, in sehr kurzer Zeit die ächte Rinde zu charakterisiren.

Die Erkennung ist begründet auf die von mir aufgefundene Ueberchlorsäurereaktion.<sup>1)</sup>

Man kocht 5 g der zerkleinerten Rinde mit circa 25 ccm sehr leichten Steinkohlenbenzins ungefähr 5 Minuten, filtrirt heiss und schüttelt den kaum gefärbten Auszug mit circa 10 ccm verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1558.