

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 gummöse 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 aufgefundenene Ueberchlorsäurereaktion.¹⁾

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

¹⁾ Diese Berichte XII, 1558.

Schwefelsäure. Die vom Benzin getrennte Sulfatlösung wird mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird im Probircylinder abgekocht und der Rückstand mit Ueberchlorsäurelösung gekocht, oder auch, wo dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit wenig Wasser, 3—4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, eine ganz minimale Quantität chlorsauren Kaliums hinzugefügt und längere Zeit gekocht.

In beiden Fällen tritt die schöne fuchsinähnliche, intensive Färbung auf, die das Asspidospermin mit obengenannten Reagentien giebt, und kann das spektroskopische Verhalten zu weiterer Bestätigung dienen.

Mannheim, Ch. Fabr. Lindenhof.

63. Emil Erlenmeyer: Verhalten der Glycerinsäure und der Weinsäure gegen wasserentziehende Substanzen.

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

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich die Annahme gemacht, dass alle secundären Alkohole, in welchen die 2 Affinitäten des Radicals $\overset{\text{II}}{\text{CHOH}}$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms (durch doppelte Bildung) gesättigt sind, im Momente ihres Entstehens in Aldehyde, und dass ebenso alle tertiären Alkohole, in welchen 2 Affinitäten des Radicals $\overset{\text{III}}{\text{COH}}$ durch 2 Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen. Und ich habe mit dieser Annahme die Bildung von Aldehyden aus Glycolen, von Acroleïn aus Glycerin unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen, ferner die Bildung von Aceton aus Brom- und aus Chlorpropylen beim Erhitzen mit Wasser und überhaupt alle Aldehyd- und Ketonbildung bei Reaktionen, bei welchen man die Entstehung von secundären resp. tertiären Alkoholen von der angegebenen resp. Constitution erwarten sollte, zu erklären versucht.

Um nun zu prüfen, ob sich derartige Umlagerungen auch bei den carboxylirten Alkoholen wiederholen, habe ich zunächst Glycerinsäure und Weinsäure, statt wie früher ²⁾ mit verdünnter Schwefelsäure, jetzt mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt, das bekanntlich zuerst Redtenbacher und nach ihm andere Forscher mit Vortheil zur Darstellung von Acroleïn aus Glycerin anwendeten.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 809.

²⁾ Sitzungsber. der bayr. Akad. der Wiss. 1877. 323.