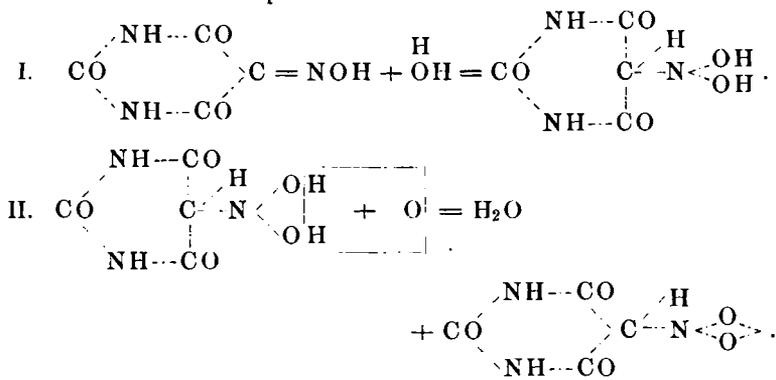


Art sein, und lassen sich dieselben durch die zwei folgenden Gleichungen wohl am einfachsten repräsentiren:



Bei der Entstehung von Violursäure aus Alloxan und salzsaurem Hydroxylamin wird von den vier Carbonylen, welche das Alloxan enthält, ein einziges in die Gruppe $\text{C}::\text{NOH}$ übergeführt, und zwar ist es gerade dasjenige, welches, allein im ganzen Alloxanmolekül, beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist. Die mit Stickstoff verbundenen Carbonyle bleiben, gleichwie dasjenige des Harnstoffs ¹⁾ dem Hydroxylamin gegenüber indifferent.

Diese Thatsache giebt Anlass zu Versuchen über die Constitution der Harnsäure. Unter den Hypothesen nämlich, welche über die Structur dieser Verbindung aufgestellt sind, nimmt nur die von Fittig beiderseits an Kohlenstoff gebundenes Carbonyl an. Es ist also zu erwarten, dass, wenn Fittig's Formel die richtige ist, Harnsäure mit Hydroxylamin reagiren wird. Findet hingegen keine Einwirkung statt, so verliert diese Formel an Wahrscheinlichkeit. Diesbezügliche Versuche sind deshalb von mir in Angriff genommen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

223. Franz Pfaff: Ueber ein neues Homologe des Resorcins.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor kurzem ²⁾ berichtet, hat der Versuch, vom Monobrommetanitrophenol ausgehend ein substituirtes Resorcin von bekannter Constitution zu erhalten, ein negatives Resultat ergeben. Das Brom wurde bei der Reduktion, gleichgültig ob dieselbe mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür vorgenommen wurde, eliminirt.

¹⁾ Janny. Diese Berichte XIV, 2783.

²⁾ Diese Berichte XVI, 611.

Zum Schlusse meiner kurzen Mittheilung erwähnte ich den Versuch, auf einem anderen Wege zu einem substituirten Metadioxybenzol zu gelangen, welcher der von E. Knecht aufgestellten Regel über die Fluoresceinbildung genügen würde, und ich beschrieb bei dieser Gelegenheit das aus Dinitrometaxylol entstehende Mononitroxylenol. Von dieser Verbindung ausgehend gelangte ich in der That zu einem dimethylirten Dioxybenzol, einem neuen Homologen des Resorcins. Die Darstellung und Eigenschaften dieser neuen Verbindung sind in folgendem beschrieben.

Vorausschicken möchte ich sogleich, dass das neue dimethylirte Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäureanhydrid leicht einen fluoresceirenden Körper giebt, diese Thatsache jedoch aus später erörterten Gründen nicht als Beweismaterial für die von Knecht aufgestellte Hypothese bezüglich der Fluoresceinbildung angesehen werden kann. Zur besseren Charakterisirung des Nitroxylenol habe ich zunächst einige Derivate derselben dargestellt.

Methyläther des Mononitroxylenols.

Ein Molekül Mononitroxylenol wurde in Methylalkohol gelöst und dazu 1 Molekül Kali auch in Methylalkohol gelöst zugefügt. Das Ganze wurde mit überschüssigem Jodmethyl einen halben Tag lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols krystallisirte der Methyläther des Mononitroxylenols aus. Die Krystalle wurden zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_2 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ NO_2 \\ O \cdot CH_3 \end{cases}$		
N	7.73	7.69 pCt.

Der Methyläther des Mononitroxylenols ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Ziemlich leicht in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er in zolllangen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 56—57° C. liegt.

Kaliumsalz des Mononitroxylenols.

Nitroxylenol wurde in der berechneten Menge Kalilauge gelöst. Nach dem Eindampfen hinterblieben rothe Krystalle des Salzes. Dieselben wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Eine Analyse ergab Zahlen, die folgender Zusammensetzung entsprechen:

	$C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot NO_2 \cdot OK + 2H_2O$	
	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	14.93	14.55 pCt.
K	16.18	15.78 »

Das Kaliumsalz des Mononitroxylenols ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Salzsaures Amidoxylenol.

Mononitroxylenol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Reaktion verlief unter Selbsterwärmung. Die Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft. Das Eindampfen kann man unbesorgt an der Luft vornehmen, es tritt keine Harzbildung auf.

Sobald sich in der einzudampfenden Lösung in der Wärme Krystalle ausscheiden, hört man mit dem Eindampfen auf und lässt erkalten.

Es scheiden sich dann schwere Krystalle des salzsauren Amidoxylenols ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge abfiltrirt, gut abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind dann ganz rein und erweisen sich als hellglänzende Blättchen.

Eine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_2	$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ OH \\ \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$	
Cl	20.46	20.14 pCt.

Das salzsaure Amidoxylenol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

In reinem Zustande hat es sich bis jetzt 2 Monate lang unverändert gehalten.

Freies Amidoxylenol.

1 Molekül salzsaures Amidoxylenol wurde in Wasser gelöst und dann eine wässrige Lösung von genau 1 Molekül saurem kohlensaurem Kali zugefügt. Es trat sehr heftige Kohlensäureentwicklung auf. Die Lösung wurde nun mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers schieden sich schwere glänzende Krystalle des freien Amidoxylenols aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren waren dieselben fast weiss.

Eine Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden
für C_6H_2	$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \\ OH \\ \\ NH_2 \end{matrix}$	
N	10.22	10.59 pCt.

Das freie Amidoxylenol ist leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigt einen Schmelzpunkt von $161^{\circ} C$.

In reinem Zustande hält es sich an der Luft.

Dioxyxylo! (Xylorcin).

4 g reines salzsaures Amidoxylenol wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Es ging alles in Lösung. Nach dem Erkalten gab ich unter guter Kühlung mit Schnee und Kochsalz die berechnete Menge in Wasser gelöstem Natriumnitrit tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu. Das Ganze wurde nun auf 1 L Flüssigkeit verdünnt, welche 120 g concentrirte Schwefelsäure enthielt und 2¹/₂ Stunde auf offener Flamme am Rückflusskühler gekocht.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dunkles Oel, welches über Schwefelsäure im Vacuum zu undeutlichen, dunklen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden zur Reinigung sublimirt.

Die Analysen der reinen Substanz ergaben:

	Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} (CH_2)_2 \\ (OH)_2 \end{cases}$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.57	69.25	69.45 pCt.
H	7.24	7.11	6.87 »

Um die Abstammung des Dioxyxylo!s vom Xylo! anzudeuten und es zugleich als Homologes des Resorcins zu kennzeichnen, möchte ich für dasselbe den Namen »Xylorcin« vorschlagen.

Das Xylorcin sublimirt theils als mikroskopisch kleine Krystalle, theils als achteckige gestreifte Tafeln. Dieselben sind in reinem Zustande vollständig durchsichtig und haben einen Schmelzpunkt von 124.5—125° C. Sie sind leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, Alkohol und Aether.

Versetzt man in Wasser gelöstes Xylorcin mit Bromwasser, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag.

Das Xylorcin hat einen stark sauren Geschmack.

Diacetyläther des Xylorcins.

Xylorcin wurde in viel Essigsäureanhydrid gelöst und auf offener Flamme mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt, das Thermometer stieg rasch auf 285° C. Constant zwischen 285—287° C. (uncorr.) ging ein helles Oel über, welches über Schwefelsäure im Vacuum zu grossen hellgelben Krystallen erstarrte. Dieselben wurden zerkleinert und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_2 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ (OC_2H_3O)_2 \end{cases}$	Gefunden
H	6.30	6.42 »

Der Diacetyläther des Xylorcins ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Er krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden hellen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 45° C. liegt.

Xylorcin, mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt, giebt, wie schon erwähnt, einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Körper. Das Xylorcin giebt jedoch auch, wenn es in Eisessig gelöst und mit Schwefelsäure allein (ohne Phtalsäureanhydrid) erwärmt wird, ein gleichgefärbtes und fluorescirendes Product, das wohl mit ersterem identisch ist. Da sonach Xylorcin, gerade so wie Knecht's Dioxy-mesitylen, sehr leicht fluorescirende Condensationsprodukte zu geben im Stande ist, welche entstehen, indem mehrere Moleküle desselben mit einander reagiren, so kann natürlich die Frage mit Bezug auf den Eintritt des Phtalsäurerestes in die Metadioxybenzole an diesem Beispiele nicht näher beleuchtet werden.

Zum Schluss möchte ich mir noch einen ergänzenden Nachtrag zu meiner Mittheilung über »Reduktion substituierter Phenole« erlauben. In der betreffenden Abhandlung¹⁾ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Reduktionsprodukt des Bromnitransols wahrscheinlich identisch sei mit dem von mir aus Metanitrophenol dargestellten Metaanisidin.

Ich habe mittlerweile die aus Monobrommetanitrophenolmethyläther durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gewonnene Base in grösserer Menge dargestellt und kann heute auf Grund von Analysen meine damalige Vermuthung beweisen.

Das Reduktionsprodukt des Bromnitransols wurde, nachdem das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und, nicht wie früher mit Wasserdämpfen überdestillirt, sondern sofort mit Aether ausgeschüttelt. Letzteres erwies sich, die Ausbeute betreffend, als rathsamer. Nachdem der Aether abdestillirt war, hinterblieb ein dunkles Oel, welches bei 240—243° C. (uncorr.) als helle Flüssigkeit überging.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OCH_3 \end{cases}$	
N	11.38	11.24 pCt.
C	68.21	68.28 »
H	7.32	7.45 »

Der Siedepunkt des Metaanisidins liegt ebenfalls uncorr. bei 243° (corr. bei 251°) und zeigt sich im Siedepunkte sowie in den sonstigen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 614—615.

Eigenschaften völlige Uebereinstimmung. Frisch destillirtes Meta-anisidin ist ganz klar, wird jedoch mit der Zeit, auch im zugeschmolzenen Gefäss, dunkel. Mithin wird nicht nur das Monobrommetanitrophenol mit Zinn und Salzsäure zu einem bromfreien Amidophenol reducirt, sondern auch beim Methyläther tritt neben der Reduktion auch zugleich Entbromung ein.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer.

224. Karl Zulkowsky: Beitrag zur Prüfung der Fette.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Max Gröger¹⁾ die von Hausmann²⁾ erdachte Titirmethode, zur Prüfung eines Gemenges von Neutralfetten und Fettsäuren, in meinem Laboratorium einem gründlichen Studium unterzogen. Es ist demselben gelungen, diese Methode derart zu verbessern und zu vereinfachen, dass es dermalen leichter ist, obiges Fettgemenge als ein Gemisch von Aetznatron und kohlensaurem Natron zu untersuchen. Diese Methode gründet sich auf die Thatsache, dass eine Fettsäure in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer alkoholischen Kalilösung augenblicklich verseift wird, während dies bei einem Neutralfett erst durch anhaltendes Kochen erfolgt. Wenn man also die alkoholische Lösung von Fettsäuren und Neutralfetten mit Phenolphthalein versetzt und mit Aetzkali titirt, so verschwindet die Rothfärbung augenblicklich, so lange noch freie Fettsäuren da sind. Sind diese abgesättigt, so wird die Flüssigkeit roth. Setzt man hierauf einen Ueberschuss von Aetzkalilösung hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde, so wird das Neutralfett verseift, titirt man zurück, so erfährt man das Volum der zur Verseifung des Neutralfettes erforderlichen Kalilösung. Aus dem Verbrauch dieser Probenflüssigkeit bei der Verseifung der Fettsäuren und der Neutralfette berechnet man deren Menge, ohne dass man das Gewicht des Fettgemenges zu kennen braucht. Das ist das Grundsätzliche dieser einfachen und eleganten Methode, welche auf Grund vorgenommener Versuche sehr genaue Ergebnisse liefert.

Ich habe bei genauerer Erwägung der hierauf bezugnehmenden Verhältnisse gefunden, dass die Hausmann'sche Idee eine wahre Fundgrube darstellt, aus welcher noch manches Schöne und Brauchbare für die Technologie der Fette hervorgehen dürfte. Im Nachstehenden

¹⁾ Dingler's Polyt. Journal 1882, Bd. 244, S. 303; 1882, Bd. 246, S. 236.

²⁾ Ebendasselbst 1880, Bd. 240, S. 62.