

nung muss in der schweren Lösbarkeit dieses Körpers in Wasser gesucht werden. Nach tagelangem Kochen gelangt man jedoch zum Ziele: die siedende Flüssigkeit enthält alsdann *p*-Bromjodobenzol, das sich aus derselben fast amorph ausscheidet. Die so erhaltene, weisse Masse hat einen Explosionspunkt von 220° , wird dieselbe aber nochmals aus Eisessig, worin sie sich sehr schwer auflöst, umkrystallisirt, so erhält man kurze, weisse, wohlausgebildete Blättchen, die meist zu Rosetten zusammentreten, deren Explosionspunkt bei 240° liegt.

V. *p*-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4NO_2(JO)$.

Beim Behandeln des schön krystallisirenden *p*-Nitrophenyljodidchlorides mit verdünnter Natronlauge gelangt man zum *p*-Nitrojodosobenzol, vermengt mit *p*-Nitrojobenzol. Nach dem Ausziehen des letzteren mit Chloroform hinterbleibt das *p*-Nitrojodosobenzol, das alsdann eine eigelbe Farbe zeigt und schon bei 78° ohne Knall explodirt.

Bei der Jodbestimmung dieser Verbindung wurden 48.3 statt 47.91 pCt. Jod gefunden.

Freiburg i. B., den 10. Februar 1893.

72. E. Winterstein: Zur Kenntniss des Tunicins.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die von C. Schmidt¹⁾ in den Mänteln von *Ascidia mammillaris* entdeckte, nach späteren Untersuchungen²⁾ auch in anderen Tunicaten vorkommende und von Berthelot³⁾ mit dem Namen Tunicin belegte, sonst auch als Thiercellulose bezeichnete Substanz ist ausser vom Entdecker von verschiedenen Forschern⁴⁾ untersucht und als ein der Pflanzencellulose nahestehender Stoff erkannt worden; auch hat

¹⁾ Ann. d. Chem. 54, 318.

²⁾ Nach den neuesten Untersuchungen von H. Ambronn (Mittheilung aus der zoologischen Station zu Neapel 9, 475—478; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 20, 318) ist Tunicin (Thiercellulose) auch in den Chitinhüllen vieler Arthropoden, ferner bei einigen Schnecken und Muscheln nachgewiesen.

³⁾ Ann. de chim. et phys. 56, 149; Compt. rend. 47, 227.

⁴⁾ Ausser den genannten liegen noch folgende Arbeiten vor: Löwig und Köllicker, Journ. f. prakt. Chem. 37, 439; Ann. des sciences nat. III. Série 5, 193. Payen mit Dumas und Boussingnault, Ann. des sciences nat. III. Série 5. Schäfer, Ann. d. Chem. 160, 312. R. Schütze, Mittheilung des pharm. Instituts Erlangen 2, 280—281; Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie 19, 328.

man festgestellt, dass die Elementarzusammensetzung mit derjenigen der Cellulose annähernd übereinstimmt.

Bei Isolirung des Tunicins verfuhr man im Allgemeinen in der Weise, dass man die Mäntel längere Zeit mit warmer Lauge und warmer Säure digerirte und den erhaltenen Rückstand mit Wasser und zuletzt mit Alkohol auswusch.

Ueber die bei Hydrolyse des Tunicins entstehenden Producte liegen hauptsächlich Versuche von Berthelot¹⁾ und Franchimont²⁾ vor. Berthelot erhielt einen mit Hefe vergärbaren Zuckersyrup. Franchimont bekam Krystalle, die er nach dem Aussehen und auf Grund des Umstandes, dass die frisch bereitete wässrige Lösung Birotation zeigte, für Traubenzucker hielt. Da derselbe aber über die Grösse des specifischen Drehungsvermögens keine Angaben macht und auch aus seinem Zucker keines der charakteristischen Umwandlungsproducte des Traubenzuckers dargestellt hat, so ist bisher der vollgültige Beweis dafür, dass die aus dem Tunicin entstehende Zuckerart Dextrose ist, nicht beigebracht worden. Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. E. Schulze das Tunicin einer erneuten Untersuchung unterzogen. Das Material, bestehend in getrockneten Ascidien-Mänteln, erhielt ich durch Gefälligkeit der zoologischen Station in Neapel. Nachdem ich mit denselben einige Versuche angestellt hatte, durch welche hauptsächlich festgestellt werden sollte, wie concentrirt die Säuren und Alkalien sein müssen, welche man zweckmässiger Weise anwendet, um das Tunicin von den beigemengten stickstoffhaltigen Körpern u. s. w. zu befreien, verfuhr ich in folgender Weise: Die zuvor wiederholt mit kochendem Wasser, dann mit kalter 1 procentiger Salzsäure extrahirten Mäntel wurden wieder getrocknet, fein zerrieben und hierauf 1 Stunde mit 1 procentiger Kalilauge gekocht und, nach völliger Entfernung des Alkalis durch Auswaschen mit Wasser, mit 2 procentiger Schwefelsäure 1 Stunde erhitzt. Der bei dieser Behandlung verbliebene Rückstand, welcher noch mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde und nur 0.1 pCt. Stickstoff enthielt, konnte wohl als nahezu reines Tunicin angesehen werden. Ich behandelte dasselbe mit einem Gemisch von 100 g 98 procentiger Schwefelsäure und 25 g Wasser³⁾, wobei es allmählich in Lösung ging; diese Lösung wurde soweit mit Wasser verdünnt, dass sie 2 $\frac{1}{2}$ pCt. Schwefelsäure enthielt und nun ca. 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf mittels Barythydrats von der Säure befreit und das Filtrat bei gelinder Wärme zum Syrup eingedunstet; letzteren extrahirte ich mit 95 procentigem Alkohol. Die

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 12, 1938.

³⁾ Auf 1 Theil Tunicin kamen 6 Theile dieses Gemisches.

weingeistige Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten nach Verlauf von einer Woche Krystalle; letztere wurden wiederholt aus Weingeist und schliesslich zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Für ein in dieser Weise erhaltenes vollständig farbloses Präparat fand ich in nahezu 10 procentiger Lösung $[\alpha]_D = 52.64^{\circ}$; eine Zahl, welche mit dem für Traubenzucker angegebenen Drehungsvermögen¹⁾ gut übereinstimmt. Das in bekannter Weise dargestellte Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei 203° . Gegen Hefe verhielt sich der Zucker genau wie Traubenzucker. Bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure nach der von R. Gans und B. Tollens²⁾ gegebenen Vorschrift entstand Zuckersäure; für das Silbersalz derselben wurde ein Gehalt von 50.84 pCt. Silber gefunden³⁾. Diese Versuchsergebnisse machen es zweifellos, dass der aus dem Tunicin entstehende Zucker Traubenzucker ist. Es scheint aber, dass derselbe ursprünglich mit einer geringen Menge einer anderen Zuckerart verunreinigt war, denn es bedurfte etwa zehnmaligen Umkrystallisirens aus Weingeist bzw. Methylalkohol, um ein Präparat zu erhalten, welches bei der Untersuchung im Polarisationsapparat ein mit Traubenzucker gut übereinstimmendes Resultat gab; auch lieferte ein aus der Mutterlauge krystallisirendes Product bei der Gährung weniger Gas als das reine Präparat.

Eine ausführliche Mittheilung der hier in aller Kürze aufgeführten Versuchsergebnisse soll demnächst an einem anderen Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

73. K. Auwers: Ueber Butantetracarbonsäure und eine neue Bildungsweise von Pentamethylenderivaten.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Einleitung.

Vor etwa zwei Jahren⁴⁾ theilte ich mit, dass Versuche im Gange seien, durch Anlagerung von Natriummalonsäureester an die Ester ungesättigter Fettsäuren Polycarbonsäuren der Fettreihe darzustellen. In erster Linie handelte es sich um die Synthese der einfachsten normalen Tetracarbonsäure, der Butantetracarbonsäure von der

Formel $\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, und es wurde in jener Mit-

¹⁾ Für eine reine 10 procentige wässrige Dextroselösung beträgt $[\alpha]_D = 52.74^{\circ}$; B. Tollens, Handbuch der Kohlehydrate 45.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 218.

³⁾ Die Theorie verlangt 50.94 pCt. Silber.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 311.