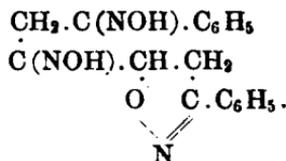


In gleicher Weise entsteht aus Natriumbenzoylessigaldehyd die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$

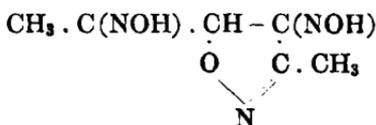


Karlsruhe, Ende Mai 1897.

235. Roland Scholl und Moritz Baumann: Zur Kenntniss des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims¹⁾.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Für den aus Isonitrosoacetone und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ ist in der vorhergehenden Abhandlung die Constitutionsformel eines 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims:

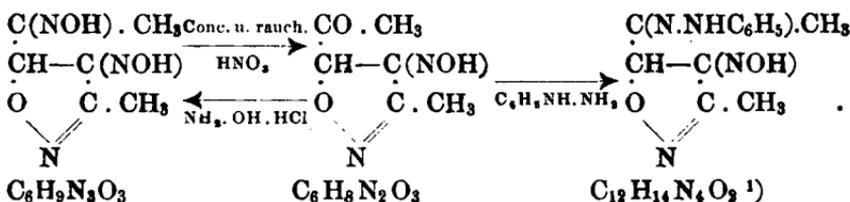


abgeleitet worden. Die von uns in grösserer Zahl dargestellten Derivate dieser Verbindung sind durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd und concentrirter oder rauchender Salpetersäure verschiedener Stärken erhalten worden. Die Reactionen haben uns ein interessantes Bild von der Wirkungsweise dieser verschiedenen Säuren geliefert.

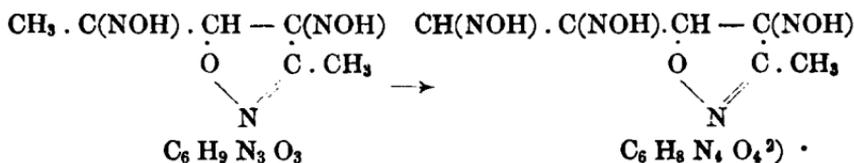
1. Wird dieses Dioxim mit einer Mischung von concentrirter und rauchender Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine

¹⁾ Ausführlichere Angaben finden sich in der Inaug. Dissertation von Moritz Baumann, Zürich 1896.

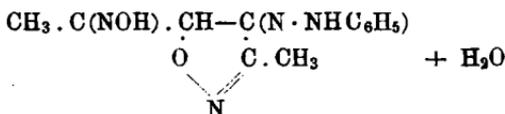
Umwandlungen des so entstandenen Monoximketons $C_6H_9N_3O_3$ sind also in folgender Weise wiederzugeben:



2. Unterwirft man das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ in ätherischer Suspension der Einwirkung von Stickstofftri- oder tetroxyd, so entsteht ein Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmp. 221°. Welches der beiden Methyle des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ bei der Bildung dieses Trioxims nitrosirt worden ist, wird kaum zweifelhaft sein; alle uns bekannten Thatsachen lassen erkennen, dass der Nitrosirung besonders zugänglich sind Methyle oder Methylene, die sich in Nachbarstellung zu Carbonylen oder substituirten Carbonylen befinden, was im vorliegenden Falle für die 3²-Methylgruppe gilt.



1) Eine diesem Hydrazon vom Schmp. 208° vermuthlich sehr nahe stehende Verbindung von der um die Bestandtheile des Wassers reicheren Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_4O_3$ mit dem Schmp. 190° hat Jovitschitsch (Inaug.-Dissertation, Leipzig 1894, S. 19) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ bei Gegenwart von Wasser erhalten; vielleicht ist ihr die Constitutionsformel:

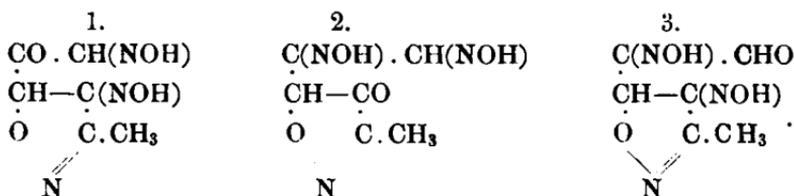


zuzuschreiben.

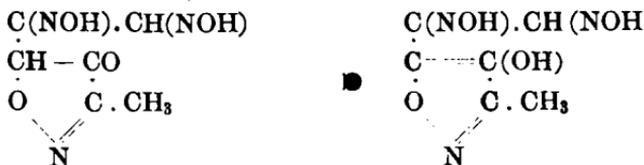
2) Erwähnenswert ist die Thatsache, dass vor nicht langer Zeit von Behrend mit Schmitz und Tryller zwei Körper von derselben Zusammensetzung $C_6H_8N_4O_4$ aufgefunden worden sind, die nach ihrer Bildungsweise vermuthlich in nahen Beziehungen zu unserem Trioxim stehen dürften; es sind dies:

a) eine Verbindung $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmelzpunkt 189°—191°, entstanden durch Einwirkung von Natriumbicarbonat oder Soda auf »Nitros-

3. Bei weiterer Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung auf das zunächst aus dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ erhaltene Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ entsteht, neben einer Verbindung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ von nicht ermittelter Constitution, ein Körper $C_6H_7N_3O_4$, der sich auch, freilich in sehr geringer Menge, unter den Einwirkungsproducten von käuflicher, rother, rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ vorfindet. Diese neue Verbindung ist unter Verlust eines Wasserstoff- und eines Stickstoff-Atoms, also wiederum durch Entoximierung, aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ hervorgegangen und könnte nach einer der folgenden 3 Formeln constituirt sein:



Da ihr die typischen Aldehydreactionen fehlen, so kann sie nur nach Formel 1 oder 2 zusammengesetzt sein. Davon ist aber die zweite aus demselben Grunde auszuschliessen, der uns vorhin zur Ablehnung der Ringketonformel für das Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ geführt hat. Auch hier würde sonst in Folge des Ueberganges der labilen Isoxazolonform in die desmotrope stabile Hydroxylform:



die (thatsächlich vorhandene) Fähigkeit des Körpers, leicht in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ zurückverwandelt zu werden, aufgehoben sein.

oxylmethylglyoxim $\leftarrow CH_3 \cdot C(\text{NOH}) \cdot C(\text{NOH})NO_2$. Ann. d. Chem. 277, 327—330.

b) ein Körper $C_6H_8N_4O_4$ vom Schmelzpunkt 140° aus Acetylmethylnitrosäure und salzsaurem Hydroxylamin. Annalen 283, 230—232.

Eine genauere Untersuchung beider Körper ist von den genannten Autoren begonnen, weshalb wir uns eigener Vermuthungen über ihre Constitution enthalten.

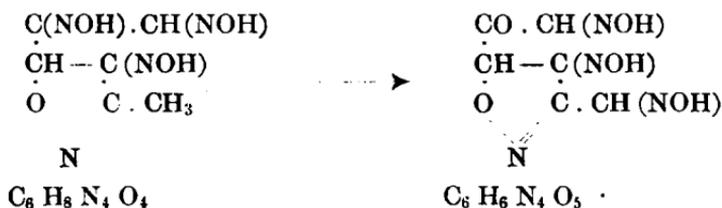
Mit dieser Leichtigkeit der Rückverwandlung stimmt dagegen die Formel 1 eines

1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazoloxims

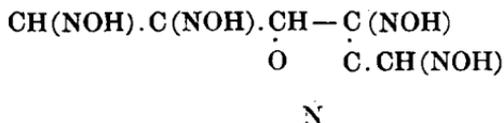
sehr gut überein.

Dieses Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ konnte ferner durch weitere Einwirkung von rauchender Salpetersäure d. h. durch Nitrosirung aus dem vorhin beschriebenen Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ erhalten werden. Zu seiner näheren Kennzeichnung ist eine grössere Reihe schön krystallisirender Derivate dargestellt worden. Die verwandtschaftlichen Beziehungen der beschriebenen Verbindungen ergeben sich deutlich aus der tabellarischen Uebersicht auf der folgenden Seite.

4. Wird das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln der Einwirkung von grüner Salpetersäure ausgesetzt, so wird auch das letzte noch vorhandene Methyl nitrosirt, während gleichzeitig eine Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird. Es entsteht ein Körper $C_6H_6N_4O_5$, der nicht reducirend wirkt, also keine Aldehydgruppe enthält, der aber leicht ein schön krystallisirendes Hydrazon liefert, dessen Bildungsweise und Constitution daher nur durch die Formeln:



gedeutet werden können. Dieses Trioximketon wird zweifellos durch Hydroxylamin in ein peroximirtes Tetroxim $C_6H_7N_5O_5$ von der Constitution:



verwandelt werden können.

von 32 g salzsaurem Hydroxylamin allmählich eingetragen, was in Folge der auftretenden Reactionswärme von starker Dampfentwicklung begleitet ist. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wird noch 5 Minuten weiter im Sieden erhalten, nach dem Erkalten von ausgeschiedenem, überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin abgegossen und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung mit concentrirtem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei sich die Verbindung $C_6H_9N_3O_3$ theilweise ausscheidet. Zur völligen Ausfällung wird mit Eisessig deutlich sauer gemacht, von dem Gesamtniederschlage abfiltrirt, dieser zuerst mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann zur Entfernung von unangegriffenem Isonitrosoaceton und gleichzeitig entstandenem Methylglyoxim mit warmem Alkohol und schliesslich mit Aether digerirt. Auch so ist der Körper noch bräunlich gefärbt; zur weiteren Reinigung wird er am zweckmässigsten fünfmal aus seiner Lösung in wässrigem Ammoniak durch Zusatz von Eisessig bis zur deutlich sauren Reaction unter Kühlung ausgefällt.

Er zeigt folgendes eigenthümliche Verhalten. Leicht löslich sowohl in starken Basen als auch in starken Säuren, wird er aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction nur zum Theil gefällt, während der Rest als Ammonsalz gelöst bleibt. Bei Zusatz von Schwefelsäure bis zur sauren Reaction geht auch der gefällte Theil wieder in Lösung. Ganz oder fast ganz unlöslich ist er in schwachen Basen, wie Hydroxylamin und Anilin, und in schwachen Säuren, wie salpetriger Säure und Essigsäure. Deshalb wird er aus seiner ammoniakalischen Lösung durch salzsaures Hydroxylamin oder durch salzsaures Anilin, besonders rasch beim Kochen, ebenso aus verdünnter Schwefelsäure durch Natriumnitrit oder Natriumacetat unverändert wieder abgeschieden.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Rohr bei 185° konnten ausser Essigsäure und Salmiak keine Reactionsproducte nachgewiesen werden. Mit Essigsäureanhydrid liess sich kein festes Acetylderivat erhalten.

2. Einwirkung von Stickstofftetroxyd. Trioxim $C_6H_8N_4O_4$.

In eine Lösung von 15 g Stickstofftetroxyd in 300 g gewöhnlichem Aether werden unter beständigem Schütteln nach und nach 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ unter Wasserkühlung eingetragen. Dabei verwandelt sich das in Aether unlösliche Dioxim unter schwacher Gasentwicklung allmählich in eine lockere Masse, die bei fleissigem Umschütteln nach etwa 20 Minuten die ganze Flüssigkeit als voluminöser Kuchen erfüllt. Dieser wird abgesaugt, wobei sich im Filtrat in dem Maasse, als der Aether unter dem Vacuum salpetrige Säure verliert, noch mehr von dem neuen Körper ausscheidet, der nur dann

¹⁾ Vgl. Berichte 23, 3578.

in Aether löslich ist, wenn dieser salpetrige Säure enthält. Diese Ausscheidung wird daher auch durch Versetzen des Aethers mit Wasser erreicht.

Der Filtrerrückstand wird nun mit Aether gehörig ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet, wobei er stark zusammenschwindet und in spröde, dünne Platten übergeht, die leicht zu einem gelben Pulver zerrieben werden können. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in heissem Alkohol und sehr leicht in heissem Eisessig. Durch Natronlauge wird es mit dunkelgelber Farbe gelöst; mit Ammoniak übergossen verwandelt es sich sofort in ein in kaltem Wasser schwer lösliches gelbes Ammonsalz. Aus diesen alkalischen Lösungen kann der Körper durch vorsichtiges Ansäuern wieder zurückgewonnen werden. Eigenthümlich ist sein Verhalten gegen Eisessig. In kaltem Eisessig so gut wie unlöslich, geht er beim Erwärmen sehr leicht in Lösung; beim Erkalten scheidet er sich gelatinös aus und wird erst bei längerem Stehen krystallinisch. Wird dagegen die heisse Eisessiglösung in viel kaltes Wasser gegossen, dann scheidet sich der Körper sofort in feinen gelblichen Nadelchen aus.

Für die Analyse wird er wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt dann unter Zersetzung und Gasentwicklung bei etwa 221°. Zur Wasserbestimmung wurde die lufttrockene Substanz bis zur Gewichtsconstanz auf 105–110° erhitzt.

Analyse der lufttrockenen Substanz: Ber. für $C_6H_8N_4O_4 \cdot H_2O$.

Procente: C 33.03, H 4.59, N 25.68, H_2O 8.26.

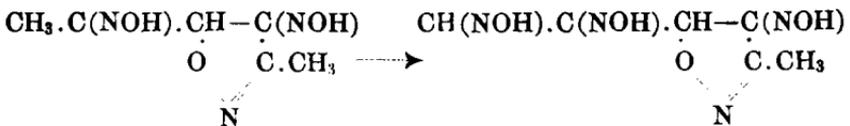
Gef. » » 33.23, » 4.65, » 25.86, » 7.95.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für $C_6H_8N_4O_4$.

Procente: C 36.0, H 4.0, N 28.0.

Gef. » » 35.3, » 4.2, » 27.8.

Die Bildung der neuen Verbindung erfolgt durch einfache Nitrosirung:



Das entstandene Trioxim ist zu bezeichnen als 1-Methyl-3-dioximidoäthyl-2-isoxazolonoxim. Auch durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf das Dioxim $C_6H_8N_3O_3$ konnte es erhalten werden.

3. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$.

a. Körper $C_{12}H_{12}N_6O_7$.

Wie beim vorhergehenden Versuch wurden wieder in eine Lösung von 15 g Stickstofftetroxyd in 300 g Aether unter Kühlung mit kaltem

Wasser 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ langsam eingetragen. Der beim Schütteln nach etwa 20 Minuten sich bildende, die ganze Flüssigkeit erfüllende Kuchen des Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ wird nun aber in dem schwach verkorkten Gefässe bei Zimmertemperatur stehen gelassen, und die ganze Masse täglich öfters tüchtig durchgeschüttelt. Es findet in ihrem Innern eine langsame Gasentwicklung statt, herrührend von einer fortgesetzten Einwirkung des überschüssigen Stickstofftetroxyds auf das Trioxim. Die Masse wird immer dünnflüssiger und ist nach etwa 7 Tagen bis auf einen geringen Rückstand in Lösung gegangen. Sobald in einer kleinen Probe auf Wasserzusatz keine Ausscheidung von unverändertem Trioxim mehr erfolgt, wird die ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und, ohne dass man die Schichten von einander trennt, der über dem Wasser stehende Aether verdunstet oder besser weggekocht. Es hinterbleibt ein dickes, theilweise auf dem Wasser schwimmendes, theilweise darin untersinkendes Oel. Die wässrige Flüssigkeit wird nun sammt dem Oel 20—30 Minuten am Rückflusskühler gekocht, wobei das Oel unter gleichzeitiger Abscheidung eines weissen Pulvers in Lösung geht. Es wird heiss filtrirt, der feste Rückstand nochmals mit frischem Wasser ausgekocht, und der nun auf dem Filter bleibende weisse Körper mit Alkohol-Aether gewaschen. Ausbeute 0.9 g.

Ob diese neue Substanz schon in dem Rohöl vorgebildet enthalten ist oder erst beim Kochen mit Wasser entsteht, konnte nicht ermittelt werden. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, etwas löslich in heissem Alkali, woraus sie durch Säuren, ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, aus dem sie durch Wasser ausgefällt werden kann. Sehr leicht löst sich der Körper in kaltem Chloroform und wird am besten gereinigt, indem man ihn aus dieser kalt gesättigten Lösung durch Eingiessen in das doppelte Volumen Aether in feinen, schneeweissen Nadelchen ansfällt. Nach dreimaligem Wiederholen dieses Vorgangs bräunt er sich bei 254^0 und schmilzt unter Zersetzung bei 267^0 . Auch dieser Körper verpufft bei raschem Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}N_6O_7$.

Procente: C 40.9, H 3.4, N 28.86.

Gef. » » 40.48, » 3.7, » 23.54.

Die daraus abgeleitete Formel $C_{12}H_{12}N_6O_7$ lässt den Körper erscheinen als ein Anhydrid der gleich zu beschreibenden Verbindung $C_6H_7N_3O_4$, die sich in dem beim Auskochen des Rohöles mit Wasser erhaltenen Filtrate findet.



Seine nähere Untersuchung wurde zurückgestellt.

b) Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$.

Die als Filtrat von der Verbindung $C_{12}H_{12}N_6O_7$ erhaltene wässrige Mutterlauge enthält nun in ziemlich beträchtlicher Menge

ein neues, schön krystallisirendes Keton, das ihr durch Aether entzogen werden kann. Zur Gewinnung dieses Ketons haben wir folgendes Verfahren ausgearbeitet:

In 300 g Aether werden 20 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$, dann unter Wasserkühlung 18 g Stickstofftetroxyd eingetragen. Das in die Vorschrift zur Darstellung des Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ aufgenommene häufige Umschütteln wird in diesem Falle ganz unterlassen. Die Masse quillt dann viel weniger auf, und es bildet sich nur eine geringe Menge des in Aether unlöslichen Trioxims. Dieses ist schon nach zweitägigem Stehen fast vollständig in Lösung gegangen. Der Aether wird nun von festen Verunreinigungen abfiltrirt, zum grössten Theil verdunstet und dann auf 100 ccm Wasser gegossen, um ihm Salpetersäure und Stickstoffoxyde zu entziehen, da sich sonst der Rückstand unter Umständen unter Verkohlung plötzlich zersetzt. Nach dem völligen Abdunsten des über dem Wasser stehenden Aethers hinterbleibt ein in der gelben wässrigen Flüssigkeit schwimmendes dickes Oel. Nach etwa zweitägigem Stehen hat sich ein Theil davon in fast farblose, aus dem Oel in das Wasser hineinwachsende Krystalle (A) verwandelt, die sich bei längerem Stehen noch vermehren und vergrössern. Das Oel selbst wird dabei in eine feste, klebrige Masse (B) verwandelt. Durch Abfiltriren und Verdunsten der wässrigen Mutterlauge scheidet sich noch mehr von der krystallinischen Substanz ab, auch kann durch erschöpfendes Ausäthern des Filtrates noch eine weitere Menge erhalten werden. Die Krystalle (A) werden von der klebrigen festen Masse (B) durch mechanische Auslese getrennt und der Rückstand (B) einige Zeit mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Hierbei geht seine klebrige Beschaffenheit allmählich ganz verloren, während sich gleichzeitig eine beträchtliche Menge des vorhin beschriebenen Anhydrids $C_{12}H_{12}N_6O_7$ abscheidet. Aus dem wässrigen Filtrate kann nach dem Erkalten noch etwas von dem krystallinischen Körper (A) durch Auskrystallisiren oder Ausäthern erhalten werden.

Die verschiedenen Proben der krystallinischen Substanz (A) werden nun vereinigt und zur Reinigung mit nicht zuviel Wasser gekocht, wobei sie selbst in Lösung gehen, während wieder etwas von dem in heissem Wasser unlöslichen Anhydride $C_{12}H_{12}N_6O_7$ abgeschieden wird. In dem Filtrat bilden sich dann beim Erkalten 1 bis 5 mm lange Krystalle, die, namentlich pulverisirt, farblos erscheinen, sich aber in heissem Wasser mit gelber Farbe lösen. Das erinnert an das Verhalten des *p*-Nitrophenols und beruht offenbar auch hier darauf, dass das negative Ion eine andre (gelbe) Farbe besitzt, als die nichtdissociirte elektrisch neutrale (farblose) Molekel.

Zur völligen Reinigung, namentlich zur Entfernung von noch anhaftendem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$, wird die neue Verbindung, fein ge-

pulvert, durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure von Krystallwasser befreit, hierauf 2 mal aus kalt gesättigter Chloroformlösung durch Zusatz von Petroläther gefällt und dann unter Anwendung von Thierkohle bis zum constanten Schmp. 91° mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie erscheint so in schwach gelblich gefärbten Nadelchen mit starkem Lichtreflexe.

Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, beim Erwärmen auch in Wasser, wässrigen Alkalien und Säuren, sowie den übrigen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff. Ihr Krystallwasser verliert sie bei kurzem Stehen über concentrirter Schwefelsäure.

Analyse der lufttrockenen Substanz: Ber. für $C_6H_7N_3O_4 \cdot H_2O$.

Procente: C 35.46, H 4.43, N 20.68, H_2O 8.86.

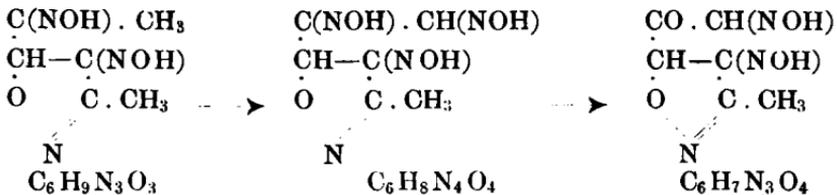
Gef. » » 35.32, « 4.64, « 20.97, « 8.64.

Analyse der wasserfreien Substanz: Ber. für $C_6H_7N_3O_4$.

Procente: C 38.91, H 3.78, N 22.70.

Gef. » » 38.69, 38.56,¹⁾ » 3.72, 4.03,¹⁾ » 23.08.

Der neue Körper von der Formel $C_6H_7N_3O_4$ ist aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ durch Entoximierung entstanden. Seine Bildung aus diesem Trioxim und der gemeinsamen Muttersubstanz beider, dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$, wird durch folgende Formulierung wiedergegeben:



Darnach ist es ein Dioximketon, reducirt als solches weder ammoniakalische Silber- noch alkalische Kupfer-Lösung und kann bezeichnet werden als 1-Methyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazolonoxim. Derselbe Körper entsteht auch, wie später gezeigt werden soll, in geringer Menge bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$.

c. Untersuchung der Mutterlauge.

Die bei der Darstellung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$ erhaltene, von diesem durch Filtration und erschöpfendes Ausäthern völlig befreite, letzte wässrige, salpetersäurehaltige Mutterlauge (C) enthält noch eine organische Substanz in Lösung, deren Reindarstellung uns bisher nicht gelungen ist, die wir aber in Form eines Hydrazons fassen konnten.

¹⁾ Diese Zahlen wurden bei der Analyse von durch Stickstofftrioxyd bereiteter Substanz (siehe unten) gewonnen.

Zur Gewinnung dieses Hydrazons wurden 20 ccm der salpetersäurehaltigen Mutterlauge (C) mit Ammoniak schwach alkalisch, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der sich nach kurzem Stehen als fester Krystallkuchen am Boden des Gefässes absetzt. Auf Thon gepresst schmilzt er ganz unscharf unter Zersetzung zwischen 70 und 80°. Beim Anrühren mit ganz wenig kaltem Alkohol geht der grösste Theil in Lösung, und nach öfterem Wiederholen dieses Vorganges wird ein hellgelbes, auch in heissem Alkohol schwer oder unlösliches Hydrazon im Zustande grösserer Reinheit gewonnen, dessen Untersuchung noch aussteht.

Wird die salpetersäurehaltige Mutterlauge (C) mit Natronlauge gekocht, dann angesäuert und ausgeäthert, so hinterlässt der Aether ein zu Nadeln erstarrendes Oel, das nach Isonitrosoaceton riecht und vielleicht mit diesem identisch ist.

Die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf das Ausgangsmaterial $C_6H_9N_3O_3$ hat also zu drei verschiedenen Körpern von den Formeln $C_6H_9N_4O_4$, $C_6H_7N_3O_4$ und $C_{12}H_{12}N_6O_7$ geführt. Dieselben Producte entstehen auch bei der Einwirkung von »gasförmigem Stickstofftrioxyd« und zwar je nach der weiteren Verarbeitung der erhaltenen ätherischen Lösungen in wechselnden Mengen. Eine nähere Beschreibung dieser Versuchsreihe kann indessen an dieser Stelle unterbleiben, weil die Benutzung von Stickstofftetroxyd die genannten Körper in besseren Ausbeuten geliefert hat.

4. Untersuchung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$.

a) Natriumsalz. In eine warme wässrige Lösung von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ wurden 0.3 g calcinirte Soda eingetragen. Unter Kohlensäureentwicklung färbt sich die Flüssigkeit dunkelgelb und scheidet beim Abkühlen ein Natriumsalz in feinen Nadelchen ab. Das Natrium wurde als Sulfat bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_3O_4Na$.

Procente: Na 11.11.

Gef. » » 11.34.

b) Silbersalz. Bei Zusatz von 0.8 g Silbernitrat in Wasser zu einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von 0.4 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ fällt sofort ein gelblich gefärbtes Silbersalz aus. Dieses wird nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser in 100 ccm heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit 15 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei offenbar in Folge der Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation die gelbe Lösungsfarbe des negativen Ions beinahe gänzlich verschwindet. Bei langsamem Erkalten krystallisirt das Salz in feinen, schwach gelblichen Nadelchen, in einer Ausbeute von

0.3 g. Die luftrockene Substanz erleidet bei zweistündigem Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust.

Analyse: Ber. für $(C_6H_7N_3O_4)_2AgOH$.

Procente: Ag 21.81.

Gef. » » 21.81, 22.08.

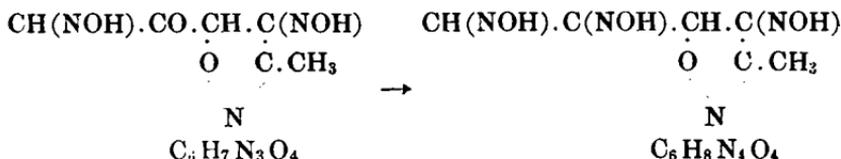
c) Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Rückbildung des Trioxims, $C_6H_8N_4O_4$. Werden concentrirte wässrige Lösungen von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ und 0.25 g salzsaurem Hydroxylamin kalt vereinigt, so geseht die Flüssigkeit nach etwa 5 Minuten zu einer gelatinösen Masse, in der sich bald drusenförmige Krystallaggregate bilden. Nach 3 Stunden hat sich alles in feine Nadelchen verwandelt, die unter Zersetzung bei 221° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_4O_4 \cdot H_2O$.

Procente: N 25.62.

Gef. » » 25.92.

Es hat also Oximirung unter Rückverwandlung des Dioximketons, $C_6H_7N_3O_4$ in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ stattgefunden:



d) Einwirkung von Phenylhydrazin: Hydrazon $C_{12}H_{13}N_5O_3$. Wenn man molekulare Mengen Dioximketon, $C_6H_7N_3O_4$ (0.5 g) in alkoholischer Lösung und Phenylhydrazin (0.23 g) bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so scheidet sich sofort ein gelbes krystallinisches Hydrazon aus, das, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, bei 234° unter Zersetzung schmilzt. Ausbeute an reiner Substanz 0.33 g. Die Analyse führt zu der dem normalen Phenylhydrazon des Dioximketons entsprechenden Formel $C_{12}H_{13}N_5O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_5O_3$.

Procente: N 25.45.

Gef. » » 25.23.

e) Einwirkung von Anilin. Verbindung $C_{12}H_{14}N_4O_4$. 0.22 g salzsaures Anilin in wenig Wasser werden mit 0.37 g Natriumacetat versetzt, die sich ausscheidende Base durch einige Tropfen Essigsäure gerade wieder in Lösung gebracht und 0.5 g Dioximketon, $C_6H_7N_3O_4$ in kalt gesättigter wässriger Lösung hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum scheiden sich bis zu 1 cm lange dicke Krystalltafeln aus, deren Menge durch weiteres Eindunsten der Mutterlauge noch vergrößert werden kann. Diese Anilinverbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser,

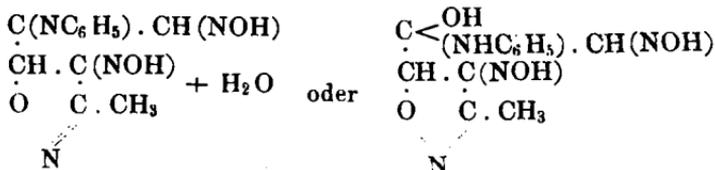
Aether, Benzol, Chloroform, in der Hitze leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie unter Rückbildung ihrer Componenten zersetzt.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_{12}H_{14}N_4O_4$.

Procente: N 20.14.

Gef. » » 19.91.

Der Körper ist demnach durch Zusammentritt je einer Molekel des Ketoxims $C_6H_7N_3O_4$ und des Anilins entstanden und enthält entweder eine Molekel Krystallwasser oder zeigt eine dem Aldehyd-ammoniak ähnliche Constitution:



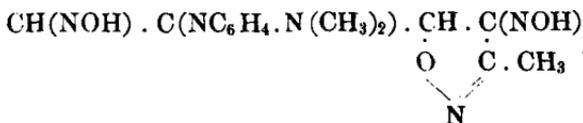
f) Einwirkung von Dimethyl-*p*-phenylendiamin. Verbindung $C_{14}H_{17}N_5O_3$. Die aus 0.46 g salzsaurem Dimethyl-*p*-phenylendiamin durch Zersetzung mit Natronlauge, Ausäthern und Abdunsten des Aethers gewonnene freie Base wird, in wenig Wasser gelöst, mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ versetzt und die sofort dunkelroth gefärbte Mischung in einer Wasserstoffatmosphäre unter Druck gestellt. Es scheiden sich bald prächtige Kryställchen aus, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt bildet das Product rothviolette, metallisch glänzende Krystallnadelchen, die ungefähr bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Für die Analyse wurden sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}N_5O_3$.

Procente: N 23.10.

Gef. » » 22.97.

Der Körper hat demnach folgende Constitution:



g) Einwirkung von Diazobenzol. Verbindung $C_{12}H_{11}N_3O_4$. 0.3 g Anilin in 5 g Wasser und 0.7 g concentrirte Salzsäure werden mit 0.25 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser diazotirt, die Diazoniumlösung unter guter Eiskühlung mit 10 ccm doppelt normaler Natronlauge alkalisch gemacht und nun 0.5 g Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ in kalter, concentrirter, wässriger Lösung zugegeben. Man lässt die sofort dunkelroth gewordene Flüssigkeit 2 Stunden in Eiswasser stehen, filtrirt von harzigen Bestandtheilen ab und versetzt die klare Lösung

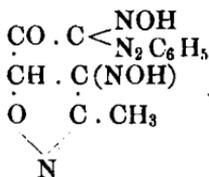
mit verdünnter Salzsäure, wodurch ein dunkelrother Farbstoff als voluminöser Krystallbrei ausfällt. Aus heissem Benzol krystallisirt er in dunkelrothen verfilzten Nadelchen, die bei 208° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Auf dem Platinspatel in die Flamme gebracht, verpufft er ohne Rückstand mit heller Flamme.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_4$.

Procente: N 24.22.

Gef. » » 24.38.

Die Bildungsweise des Körpers aus Diazobenzol und einem Aldoxime erinnert an die Entstehung der von Bamberger und v. Pechmann durch Einwirkung von Diazobenzol auf Aldehydrazone dargestellten Formazyilverbindungen, eine Analogie, die auch in der Farbe der Verbindungen hervortritt. Es kann hiernach dem Körper $C_{12}H_{11}N_3O_4$ die folgende Constitutionsformel zugeschrieben werden.



5. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$.

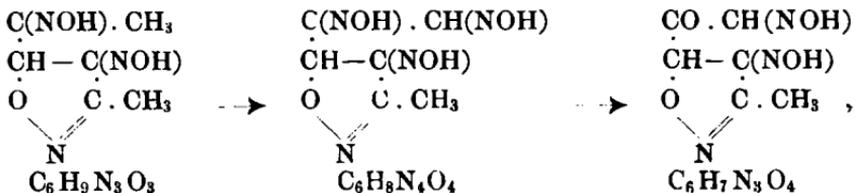
Die Einwirkung von käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ liefert als Endproduct in geringer Menge dasselbe Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$, wie die durchgreifende Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung. Aber seine Entstehung erfolgt hier auf einem ganz anderen Wege, dessen experimentelle Verfolgung uns einen interessanten Einblick verschafft hat in die verschiedene Wirkungsweise von Salpetersäuren wechselnder Concentration und mit verschiedenem Gehalte an Stickstoffoxyden.

Wird im Reagensrohre 1 g Dioxim, $C_6H_9N_3O_3$ in 1 ccm käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 in ganz kleinen Antheilen unter guter Eiskühlung eingetragen, die Reagensrohre dann aus dem Eise herausgenommen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so stellt sich bald von selbst, indem die Lösung heller wird, eine heftige Reaction ein (1. Reactionsphase), die allmählich erlahmt, um kurze Zeit darauf wieder heftiger zu werden (2. Reactionsphase), so dass die Flüssigkeit in starkes Sieden geräth. Der nach dem Aufhören der Gasentwicklung in einen dicken Syrup verwandelte Röhreninhalt wird mit 2 Vol. Wasser versetzt, dann mit concentrirtem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, wobei ein durch den Wasserzusatz entstandener schmieriger Niederschlag wieder in Lösung geht, und ein Farbenumschlag von Gelb in Roth erfolgt. Wird diese Lösung

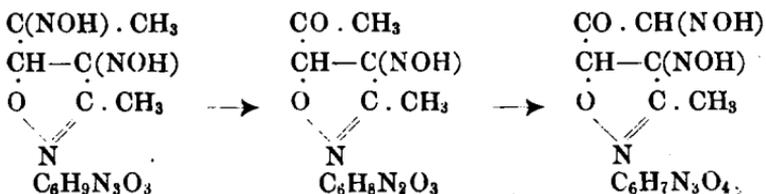
mit Eisessig schwach angesäuert, etwas festes Natriumacetat zugegeben, und mit etwa 0.5 g festem salzsaurem Hydroxylamin kurz aufgekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Krystallpulver, etwa 0.05 bis 0.1 g aus, das durch Schmelzpunkt und andere Eigenschaften mit dem aus dem Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ und Stickstofftetroxyd erhaltenen Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ identificirt werden konnte.

In dem ursprünglichen Reactionsproducte liegt also offenbar das Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ vor, das nach Cap. 4 c mit Hydroxylamin leicht in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ übergeht. Das Dioximketon konnte denn auch in der That in Substanz erhalten werden. 1 g Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wird wie vorhin mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 behandelt, nach Beendigung der zweiten Reactionsphase mit 10 Raumtheilen Wasser versetzt, der hierdurch in geringer Menge gebildete Niederschlag durch kurzes Aufkochen in Lösung gebracht, und dann erschöpfend ausgeäthert. Der Aether hinterlässt in sehr geringer Menge ein Oel, das bald in Krystallen erstarrt. Diese sind nach Schmelzpunkt und weil sie mit salzsaurem Hydroxylamin in das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ übergeführt werden können, identisch mit dem Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ vom Schmelzpunkt 91° . Ganz ähnliche Resultate erhält man mit concentrirter reiner Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.403.

Die in zwei deutlich erkennbaren Reactionsphasen verlaufende Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ kann auf zwei verschiedenen Wegen zur Bildung des Dioximketons $C_6H_7N_3O_4$ geführt haben. Entweder wie bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung (Cap. 3 b):



wobei dann freilich das dort die erste Reactionsphase beschließende Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden werden konnte; oder durch Vermittelung eines Monoximketons $C_6H_8N_2O_3$ auf folgendem Wege:



Die nähere Prüfung hat zu Gunsten der zweiten Annahme entschieden. Es ist gelungen, durch Anwendung einer verdünnteren Salpetersäure mit geringerem Gehalte an Stickstoffoxyden die Reaction bei der ersten Phase festzubalten und die Natur des Zwischenproductes zu bestimmen.

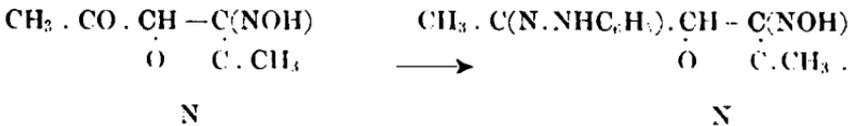
6. Einwirkung einer Mischung von concentrirter und rauchender Salpetersäure auf das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$.
Monooximketon $C_6H_8N_2O_3$.

0.5 g des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ werden durch Uebergiessen mit 1 ccm kalter, conc., roher Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.335 in Lösung gebracht, und dann auf einmal 1 ccm rother rauchender Salpetersäure, dargestellt durch Sättigen käuflicher rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510 mit »gasförmigem Stickstofftrioxyd«, hinzugefügt. Es tritt eine von heftiger Gasentwicklung begleitete Reaction ein, die man ohne Kühlung verlaufen lässt. Andere Mengenverhältnisse führen gleichfalls, aber in weniger befriedigender Weise zum Ziele. Nach Beendigung der Gasentwicklung, d. i. nach etwa 2 Minuten, wird die dunkelbraune Lösung mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnt, mit concentrirtem Ammoniak grade alkalisch, darauf mit Eisessig wieder schwach sauer gemacht und mit etwas festem salzsaurem Hydroxylamin kurz aufgeköcht. Beim Abkühlen scheidet sich massenhaft das ursprüngliche Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ wieder aus. Eine einfache Aussalzung unveränderten Ausgangsmaterials durch das salzsaure Hydroxylamin kann nach der vorausgegangenen heftigen Reaction in diesem Falle nicht angenommen werden, schon deshalb nicht, weil durch andere aussalzende Mittel das Dioxim nicht zurückgewonnen werden konnte.

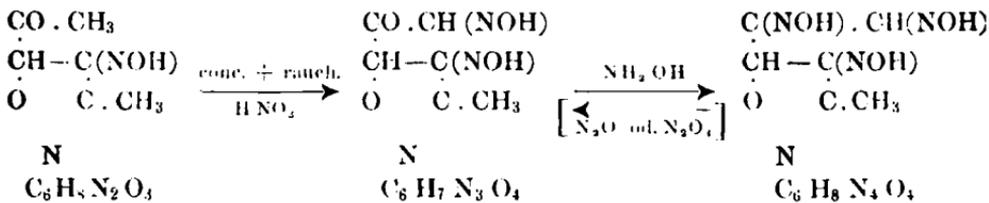
Wird die Flüssigkeit nach Beendigung der freiwillig verlaufenden Reaction zeitweise schwach erwärmt, so wird eine zweite, gleichfalls unter Gasentwicklung verlaufende Reactionsphase angeregt. Sobald die Farbe der Lösung von dunkelbraun in hellgelb übergegangen ist, erhält man mit Ammoniak, Eisessig und salzsaurem Hydroxylamin keine Spur des Dioxims $C_6H_9N_3O_3$ mehr, sondern — freilich in sehr geringer Menge — dasselbe Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ wie bei der im vorigen Capitel beschriebenen Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.510.

Die Einwirkung des Säuregemisches kann also in zwei sich ablösende Reactionsphasen zergliedert werden, deren erste freiwillig verläuft, deren zweite künstlich durch Erwärmen angeregt werden muss. Aus der dunkelbraunen Lösung der ersten Reactionsphase konnten wir den Körper, der mit salzsaurem Hydroxylamin das Dioxim $C_6H_9N_3O_3$ zurückbildet, nicht in reiner Form isoliren. Aether entzieht der sauren Lösung äusserst geringe Mengen einer krystallinisch

Der Körper ist also als das Hydrazon des nicht fassbaren Monoximketons $C_6H_8N_2O_3$ zu betrachten:



Durch diese Umwandlungen ist das Einwirkungsproduct der ersten Reactionsphase des Salpetersäuregemisches auf das Dioxim $C_6H_8N_2O_3$ als Monoximketon $C_6H_8N_2O_3$ erkannt. Aus dem Product der zweiten künstlich angeregten Reactionsphase konnte, wie erwähnt, durch salzsaures Hydroxylamin das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ gewonnen werden. Das Monoximketon der ersten Phase wird also offenbar durch die weitere, energischere Einwirkung des Salpetersäuregemisches nitrosirt und damit in das früher (Cap. 3b) auf anderem Wege, nämlich aus dem Trioxim $C_6H_8N_4O_4$ und Stickstofftetroxyd, erhaltene Dioximketon $C_6H_7N_3O_4$ verwandelt, dann durch die Einwirkung von Hydroxylamin in das Trioxim selbst übergeführt:



7. Einwirkung von grüner Salpetersäure auf das Trioxim $C_6H_8N_4O_4$; Trioximketon $C_6H_6N_4O_5$.

Diese Salpetersäure wurde durch vorsichtigen Wasserzusatz zu einer mit gasförmigem Stickstofftrioxyd⁶ gesättigten, käuflichen rauchenden Salpetersäure erhalten. Bei Zusatz von zu wenig Wasser entsteht eine gelbgrüne Säure, womit die Reaction leicht zu heftig wird, durch zu viel Wasser eine mehr blaugrüne Säure, womit die gewünschte Reaction gar nicht oder nur unvollständig eintritt.

10 g des rohen Trioxims $C_6H_8N_4O_4$ werden in getrennten Portionen von je 1 g in kleinen Bechergläschen mit je 2 ccm grüner Salpetersäure übergossen. Es geht im Verlaufe von etwa 10 Minuten unter geringer Gasentwicklung vollständig in Lösung. Wird die Gasentwicklung zu stark, so muss durch Einstellen in kaltes Wasser etwas gekühlt werden. Aus den dunkelbraunen Lösungen, die bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen bleiben, scheidet sich nach ein- bis drei-tägigem Stehen ein Körper vom Schmelzpunkt 158° in gut ausgebildeten, prismatischen Kryställchen ab. Lässt diese Aus-

scheidung länger auf sich warten, so kann sie durch Einsäen eines Kryställchens oder durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe sofort eingeleitet werden.

Nach 3 Tagen werden die mit Kryställchen durchsetzten Lösungen einzeln mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und filtrirt. Durch Ausäthern des Filtrates kann eine weitere Menge des neuen Körpers gewonnen werden. Gesamtausbeute 2.5 g.

Die erschöpfend ausgeätherte Mutterlauge giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Wiederansäuern mit Essigsäure bei Zusatz von Phenylhydrazin langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen in grösserer Menge ein gelbes. beim Abkühlen erstarrendes Hydrazon, das noch nicht untersucht worden ist.

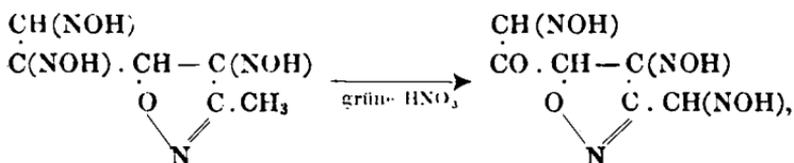
Zur Reinigung wird der neue Körper vom Schmp. 158° zunächst mit Chloroform und Aether ausgekocht, dann in möglichst wenig kaltem Aceton gelöst, und diese Lösung ohne Umrühren vorsichtig mit 1/2 Raumtheilen Chloroform versetzt. In dem Maasse, als das Aceton verdunstet, scheidet er sich dann in derben, prismatischen, sich an den Enden verjüngenden, gelblichen Krystallen von starkem Glanze aus, erscheint aber in gegulvertem Zustande weiss. Er zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich bei 158° unter starker Bräunung zu zersetzen. Beim raschen Erhitzen verpufft er und musste daher zur Verbrennung mit viel Kupferoxyd innig gemengt werden.

Analyse: Ber. für $C_6H_8N_4O_5$.

Procente: C 33.64, H 2.80, N 26.16.

Gef. » » 33.49, » 2.74, » 26.12.

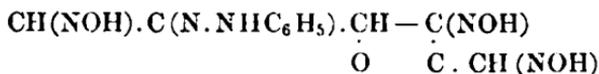
Er giebt mit ammoniakalischer Silberlösung sofort ein gelbes, scheinbar amorphes, auch in der kochenden Mutterlauge ganz beständiges Silbersalz, Fehling's Lösung färbt er dunkelgrün, scheidet aber daraus auch beim Kochen kein Kupferoxydul ab. Er bildet sich in folgender Weise:



ist also ein Trioximketon und zu bezeichnen als 1-Oximidomethyl-3-oximidoacetyl-2-isoxazoloxim. Er stellt gewissermaassen das Ausgangsmaterial der ganzen Arbeit, das Dioxim $C_6H_8N_3O_3$ im Zustande völliger Nitrosirung dar. In der Kälte ist er leicht löslich

in Aceton, aber fast oder ganz unlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in der Hitze löst er sich in Alkohol und Aether, auch in Wasser, wird aber durch letzteres beim Kochen unter Entwicklung von Blausäure allmählich zersetzt. Bei Zusatz von concentrirter Ammoniakflüssigkeit geht er in eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Verbindung über.

Der Trioximketonformel entsprechend kann er in wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte in ein gelbes Hydrazon verwandelt werden, dem zweifellos die Formel:



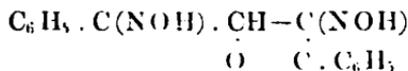
N

zukommt. Durch äussere Gründe veranlasst, diese Arbeit abzubrechen, haben wir das Hydrazon nicht weiter untersucht, auch haben wir aus demselben Grunde die gewiss leicht durchführbare Darstellung des entsprechenden Tetroxims $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_5$ unterlassen müssen.

Bei der Einwirkung von grüner Salpetersäure auf das Dioxim $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Versuche mit dem 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxim $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$.

Für den aus Isonitrosoacetophenon und salzsaurem oder aus Phenylglyoxal und freiem Hydroxylamin entstehenden Körper $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ wurde in der vorhergehenden Abhandlung die Dioximformel:



N

eines 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxims aufgestellt. Wir haben ihn mit einer kleinen, die Ausbeute erhöhenden Abänderung des früher¹⁾ angegebenen Verfahrens bereitet. 28 g Isonitrosoacetophenon wurden, in 100 g heissem Wasser suspendirt, mit einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten (starkes Stossen). Es bildet sich bald, neben festem Phenylglyoxim, ein am Boden schwimmendes, beim Abkühlen erstarrendes Oel, wahrscheinlich das durch viel Wasser dissociirbare salzsaure Salz des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Die Flüssigkeit wird mit viel Wasser verdünnt und nun nach den älteren Angaben weiter verarbeitet.

¹⁾ Scholl, diese Berichte 23, 3580.

Beim Eintragen dieses Dioxims $C_{16}H_{13}N_3O_3$ in kalte concentrirte Salpetersäure bilden sich zuerst klebrige Massen, die allmählich fester werden, beim Stehen und Durchkneten mit Wasser ihre klebrige Beschaffenheit ganz verlieren und dann, auf Thon gepresst, ein gelbes amorphes Pulver darstellen. In reiner krystallisirter Form konnte der Körper nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure im Rohr während 48 Stunden bei 160° auf das Dioxim $C_{16}H_{13}N_3O_3$ entstehen Benzoesäure (aus 1 g Substanz etwa 0.4 g, d. i. eine 2 Molekeln entsprechende Menge), Salmiak und ganz wenig salzsaures Hydroxylamin.

Zürich und Karlsruhe, Ende Mai 1897.

236. Br. Pawlewski: Ueber die Unsicherheit der Guajak- Reaction auf wirksame Diastase.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor 10 Jahren hatte C. J. Lintner¹⁾ angegeben, dass, wenn man zu einer mit einigen Tropfen von käuflichem Wasserstoff-superoxyd versetzten alkoholischen Lösung von Guajak-Harz eine Lösung von wirksamer Diastase hinzusetzt, momentan oder innerhalb weniger Minuten eine blaue Färbung zum Vorschein kommt, und dass Invertin, Pepsin und andere ähnliche Fermente diese Reaction nicht zeigen. Diese Reaction wurde in mehrere Werke wie z. B. J. Königs²⁾, Friedr. Böckmann's³⁾, E. O. v. Lippmann's⁴⁾ ohne irgendwelche Bemerkungen oder Vorbehalt aufgenommen. Indessen kann diese Reaction nicht als genaue bezeichnet werden. Wenn die blaue Färbung momentan eintritt, kann diese Reaction als Beweis der Anwesenheit von thätiger Diastase betrachtet werden, jedoch mit dem Vorbehalt, dass sich in der untersuchten Lösung ausser Diastase kein anderer Körper vorfindet, welcher mit dem Guajak-Harz ebenfalls eine blaue Färbung giebt. Wenn die Färbung jedoch innerhalb weniger Minuten auftreten soll, dann kann die Reaction gar nicht als entscheidendes Merkmal des Vorhandenseins von Diastase betrachtet werden, denn ohne Diastase giebt eine ganze Reihe anderer Körper, als: Pepton, Gelatine, Eiweiss u. s. w. eine ähnliche blaue Farbenreaction.

¹⁾ Zeit. Spir. 1886, 503.

²⁾ Die Untersuch. landw. u. gewerbl. Stoffe. Berlin 1891 p. 482.

³⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin II, 410.

⁴⁾ Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1895, 876.