

derjenigen solcher von $n + 1$ Kohlenstoffatomen in Beziehung setzt. Die Gesamtzahl der überhaupt möglichen Monosubstitutionsproducte (selbstverständlich mit gleichem Substituenten) der isomeren Paraffine von n Atomen Kohlenstoff ist nämlich gleich der Anzahl der isomeren, primären, gesättigten Alkohole von $n + 1$ Atomen Kohlenstoff.

Die oben erwähnte kurze Notiz hatte nur den Zweck zwei von Cayley gemachte positive Zahlenangaben zu berichtigen. Die Anzahl der isomeren Paraffine von 12 Atomen Kohlenstoff ist 355, diejenige der isomeren Paraffine von 13 Atomen Kohlenstoff ist 802. Nur die zweite Zahl befindet sich in Uebereinstimmung mit den Angaben von Losanitsch. Indessen glaube ich für die damals angegebenen Zahlen sichere Gewähr leisten zu können. Der undankbaren Aufgabe einer genauen Durchsicht der von Losanitsch gegebenen Zahlen wurde ich überhoben durch die Wahrnehmung, dass in der Tabelle zu Seite 1918 die Summe der Isomeren für $C_{12}H_{26}$ unrichtig bestimmt ist, dieselbe beträgt nicht 354 sondern 355.

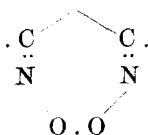
Winkel (Rheingau) im October 1897.

433. M. Z. Jovitschitsch: Ueber Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekanntem Ring enthalten.

[Auszug aus der Mittheilung d. kgl. serb. Akad. d. Wissenschaften zu Belgrad.]

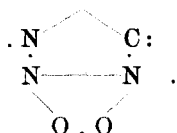
(Eingegangen am 19. October.)

Erst seit einigen Jahren ist die Constitution der Oxim-Hyperoxyde durch die folgende Formel



sichergestellt.

Die hier zu besprechenden Verbindungen unterscheiden sich von diesen Hyperoxyden erstens dadurch, dass die zwei Stickstoffatome mit je einer Valenz unter einander gebunden sind, ferner dadurch, dass ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt ist; folglich enthalten sie den Complex:

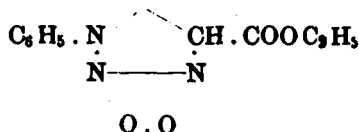


Wie die Hyperoxyde zeichnen sich auch diese Körper durch ihre grosse Beständigkeit aus, da bei längerem Kochen mit verdünnten Alkalien und Säuren der Atomcomplex intact bleibt.

Das zur Darstellung dieser Verbindungen dienende Ausgangsmaterial war das Anilinderivat des Oximidoessigsäureesters



Wie schon früher von mir dargelegt¹⁾, verhalten sich die nicht-oximierten Körper, einem und demselben Reagens gegenüber, ganz anders wie die oximierten, insofern sie nämlich Anlass zur Bildung von sehr interessanten Körpern geben. So geschah es auch hier. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure entstand aus dem erwähnten Anilinderivat kein Nitrosoderivat, sondern folgende ringförmige Verbindung:



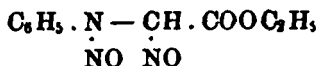
Wenn man den Umstand berücksichtigt, dass die Isonitrosoverbindungen in verschiedenen Reactionen als tautomere Verbindungen auftreten, so ist auch diese Reaction klar, bei welcher die Gruppe $>\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH}$ in $>\text{CH} \cdot \text{NO}$ umgewandelt ist.

Zum Nachweis, dass keine eigentliche Nitrosogruppe hier vorhanden ist, dient die constatirte Abwesenheit der charakteristischen Liebermann'schen Reaction, welche bei der von Harries²⁾ untersuchten Nitrosoverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wie er hervor-

gehoben hat, entschieden auftritt. Gesetzt, wir hätten trotzdem hier die Nitrosoverbindung, so müsste dann, der Sachlage nach, auch die Gruppe $:\text{N} \cdot \text{OH}$ vorhanden sein, also der Verbindung die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zugeschrieben werden. Dies kann aber nicht

zutreffen, da, wie schon erwähnt, auch bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren keine Hydroxylaminabspaltung stattfindet.

Aus dem oben erwähnten Grunde ist auch die Constitution



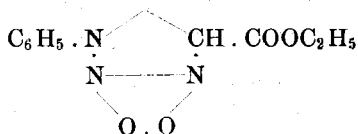
hinfällig, da erst recht hier die Liebermann'sche Reaction sich kundgeben müsste. Ausserdem blieb der Versuch, die eventuell vorhandenen Nitrosogruppen zu Amidogruppen zu reduciren, erfolglos.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1218.

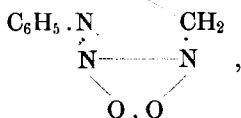
²⁾ Diese Berichte 28, 1223.

Daraus ersieht man, dass keine andere Constitutionsformel für den in Frage kommenden Körper zur Geltung kommt, als die oben gegebene.

Diese Verbindung,



nur kurze Zeit mit Alkalien oder Säuren digerirt, spaltet die Gruppe — COOC₂H₅ ab und geht in das entsprechende Saponificationsproduct,



unter Erhaltung des Ringes, über.

Ob man hier das einfache oder das mehrfache Molekulargewicht anzunehmen hat, konnte nicht, in Folge Mangels an Molekulargewichts-Bestimmungsapparaten, entschieden werden. Diesbezüglich sind die Untersuchungen der Salze im Gange. Sollten die Resultate doppelt so grosses Molekulargewicht erweisen, so wird die Ringschliessung einzelner Atome dadurch nicht beeinflusst, sondern das Ganze verdoppelt werden.

Was die Nomenclatur dieser Körper anbelangt, so lasse ich dieselben vorläufig ohne Namen.

Experimenteller Theil.

Die ätherischen Lösungen gleicher Moleküle von Anilin und Chloroximessigsäureester zusammengebracht, erstarren nach kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei. Chloroximessigester habe ich nach der von mir vor zwei Jahren veröffentlichten Methode dargestellt ¹⁾.

Die erstarrte Krystallmasse ist nichts anderes als das eingangs erwähnte Ausgangsmaterial



Löst man diesen Körper in wenig Alkohol auf und setzt man zu der Lösung Wasser, so wird er von den an ihm fest haftenden Anilintropfen vollständig befreit und fällt als weisse Krystallmasse aus.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1217.

Das Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol führt zu schönen langen Prismen, die bei 109° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C 57.69, H 5.76, N 18.46.

Gef. » » 57.39, » 6.00, » 13.75.

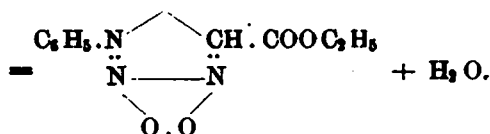
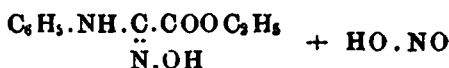
In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich. In kaltem Alkohol und Aether ziemlich löslich. Beim Kochen mit Alkalien entwickelt sie Carbylamingeruch. Die Ausbeute ist sehr gut.

Setzt man zu der ätherischen Lösung dieses Körpers die entsprechende Menge Kaliumnitrit in Verhältniss gleicher Moleküle zu, so entsteht die erstgenannte ringförmige Verbindung.

Man führt die Reaction folgendermaassen aus. In wenig Wasser löst man Kaliumnitrit, giesst darüber die ätherische Lösung des Anilinderivats, und setzt das Ganze in die Kältemischung, unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge 20-procentiger Schwefelsäure. Nachdem alle Schwefelsäure zugesetzt ist, beginnt ein schöner, gelber, in Aether wenig löslicher Körper an der Oberfläche sich auszuscheiden. Die Ausbeute ist eine gute.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhält man diesen Körper in sehr schönen, orangegelben, glänzenden Schuppen.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Es entsteht aber neben diesem Hauptproducte in geringer Menge ein Körper, welcher gleich besprochen werden soll.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_4$.

Procente: C 50.63, H 4.64, N 17.72.

Gef. » » 51.09, 50.83, » 4.59, 4.65, » 17.52.

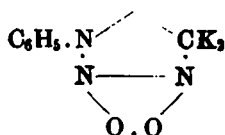
Der ein wenig höher gefundene Werth an Kohlenstoff, wie der ein wenig zu niedrig gefundene Werth an Stickstoff, ist dem eben erwähnten Nebenproducte zuzuschreiben, welches reicher an Kohlenstoff, ärmer an Stickstoff und dabei schwer zu eliminiren ist.

Der orangegelbe Körper löst sich in Alkohol leicht, in Aether schwerer und in Wasser noch viel schwerer. Er zeigt den Zersetzungspunkt 169°; vorher aber beginnt seine gelbe Farbe in braun gelb und schliesslich in braun überzugehen.

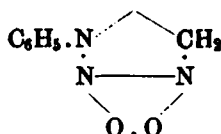
Mit Alkalien färbt er sich intensiv violett.

Mit verdünnten Alkalien erwärmt, entwickelt er Kohlensäure unter totaler Abspaltung der Gruppe COOC_2H_5 , wobei die tiefviolette Farbe in eine tiefrothe umschlägt. Diese Umwandlung vollstreckt sich mit starken Alkalien ohne Erwärmung in einigen Augenblicken.

Die rothe Farbe gehört dem Alkalisalze des neuen Saponificationsproductes an:



woraus die freie Substanz:



durch Neutralisation mit verdünnten Säuren gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wird sie ganz rein erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

Dieser voluminöse, hellgelbe Körper krystallisirt in feinen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser. Bis 140° erhitzt ändert er sich nicht; von dieser Temperatur ab verliert er sein Krystallwasser und seine gelbe Farbe; gegen 190° fängt er an, sich roth zu färben; gegen 206° erleidet er totale Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 50.90, H 4.24, N 25.45.

Gef. » » 51.06, » 3.93, » 25.18.

Die kleinen Abweichungen in den Analysenzahlen finden ihre Erklärung in den Schwierigkeiten, auf welche man bei der Verbrennung stößt.

Vor der Verbrennung wurde er bei 140° $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 9.83.

Gef. » » 9.72.

In Alkohol und Aether löst er sich ziemlich; in verdünnten Säuren ebenfalls und in Wasser nur sehr wenig.

Mit Alkalien, wie gesagt, färbt er sich intensiv roth. Diese rothe Farbe verschwindet aber nach einigen Tagen, da die rothen Salze dieser Verbindung auch von der schwachen Kohlensäure der Luft zersetzt werden. In der That verschwindet beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische (rothe) Lösung dieser Verbindung die rothe Farbe in einigen Minuten.

Dieses Saponificationsproduct ist ebenfalls sehr beständig. Bei längerem Kochen mit verdünnten Alkalien wird keine Spur von Ammoniak beobachtet.

Das bei der Darstellung des ersten ringförmigen Körpers erhaltene Nebenproduct, aus Wasser umkrystallisirt, giebt schöne, gelbe, fluorescirende Prismen, die zwischen 69 und 70° schmelzen. Sein Aussehen, wie auch sein Schmelzpunkt erinnern an das Ortho-Nitroanilin; die Analysenzahlen aber ergeben ein ganz anderes Atomverhältniss.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_1O_{1.5}$.

Procente: C 64.12, H 6.81, N 10.66.

Gef. > > 63.71, > 6.86, > 10.33.

In Aether und Alkohol löst er sich leicht. Es ist mir unbekannt, welcher Reaction dieser Körper seine Entstehung zu verdanken hat.

434. M. Z. Jovitschitsch: Ueber die Fehling'sche Lösung.

(Eingegangen am 19. October.)

Da die Fehling'sche Lösung ein wichtiges, zum Nachweis von reducirenden Substanzen dienendes Mittel ist, und da man dieselbe so oft in der organischen Chemie, entweder zum Nachweis von Traubenzucker oder von Phenylhydrazin- und Hydroxylamin-Resten behufs Aufschlusses der Constitution von Körpern benutzt, so scheint es mir nicht ohne Interesse, bekannt zu geben, wie man durch den Gebrauch derselben zu falschen Schlüssen verleitet werden kann.

In dem physiologischen Institut zu Leipzig wurde ich in diesem Jahre bei der Untersuchung eines diabetischen Harns von Hrn. Prof. Siegfried darauf aufmerksam gemacht, dass die Fehling'sche Lösung auch von Mineralsäuren: Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure ebenso gut, wie von Traubenzucker, Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. reducirt wird, und dies besonders, wenn die Reaction so alkalisch ist, dass das Lakmuspapier deutlich blau gefärbt wird.

Da mir die Sache aus der chemischen Literatur unbekannt war und, wie ich glaube, auch den meisten Fachgenossen unbekannt, andererseits aber von grosser Wichtigkeit ist, so ersuchte ich Prof. Siegfried, mir die Untersuchung dieser Reaction zu überlassen, was er auch auf das Freundlichste gewährte.