

verschiedenen Methoden in diesem Körper zwei Isomere aufzufinden, aber ohne Erfolg.

Hexahydropropiofenonoxim,
aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt gut ausgebildete, durchsichtige Tafeln vor, welche bei 72–73° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO$.

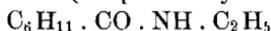
Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.26.

Die Beckmann'sche Umlagerung konnte, je nach der Constitution des gefundenen Oxims, zwei Producte geben: entweder



Propionylhexamethylenamin (Propiohexahydroanilid) oder



Hexahydrobenzoyläthylamin. Ich erhielt einen Körper, welcher aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirte und den Schmp. 88° zeigte.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO$.

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.10.

Bei der Umlagerung wurde er theilweise verseift, und der Geruch nach Propionsäure war bemerkbar. Es lag demnach in dem Umlagerungsproduct mit grosser Wahrscheinlichkeit das Propionyl-derivat des Hexamethylenamins vor. Um dies sicher zu erweisen, kochte ich den Körper mit Essigsäureanhydrid, wobei ich, wie zu erwarten, das bekannte und bereits oben erwähnte Acetylhexamethylenamin erhielt. Dem Oxim kommt demnach die oben angeführte Configuration zu.

Heidelberg. Laboratorium von Dr. Dittrich.

503. J. E. Gerock: Zur Frage der Fehling'schen Lösung.

(Eingegangen am 24. November.)

Diese Zeitschrift enthält (S. 2431 des gegenwärtigen Jahrgangs) einen Aufsatz: M. G. Jovitschitsch: Ueber die Fehling'sche Lösung, auf den ich einige Bemerkungen machen möchte, vornehmlich aus dem Grunde, weil es als unstatthaft erscheint, den Werth einer solchen chemischen Reaction, welche einem wichtigen Untersuchungsmittel zu Grunde liegt, auch nur scheinbar erschüttern oder verdächtigen zu lassen.

Die als Ausgangspunkt mitgetheilte Beobachtung von Prof. Siegfried, die im Grunde darauf hinausgeht zu behaupten, dass normale, frische, aus reinen Bestandtheilen dargestellte Feh-

ling'sche Lösung durch gelöste Sulfate, Chloride und Nitrate von Alkalimetall eine Autoreduction erfahre, ist so sonderbar, dass man sich fragen darf, was dieselbe eigentlich zu bedeuten hat. Seit den Jahren, wo die Fehling'sche Lösung zu Untersuchungszwecken sowohl in rein chemischer als auch in physiologisch-chemischer Hinsicht in Gebrauch steht, müsste jedenfalls eine so elementare Erscheinung schon constatirt worden sein, wenn nur im Entferntesten die Möglichkeit dazu vorhanden wäre. Ich weiss auch nicht, was man mit dem experimentellen Belege des Verfassers machen soll. So unwahrscheinlich, so unmöglich die Sache von vornherein aussieht, habe ich doch unter möglichster Einhaltung seiner sehr wenig kritischen Angaben die Prüfung ausgeführt; ich brauche kaum hinzuzufügen: unter absolut negativem Erfolge, sodass nicht anders anzunehmen ist, als dass hier ein vorläufig unerklärbares Versehen oder wie man das nennen will, vorliegt.

Betrachtet man die Frage von der theoretischen Seite, so ergeben sich einige Gesichtspunkte, die ich in Kürze darlegen möchte, hauptsächlich weil dieselben in naher Verbindung mit einer Untersuchungsreihe stehen, über die ich später zu berichten gedenke. Es sind seit der Veröffentlichung von Fehling's Zuckerbestimmungsverfahren im Jahre 1848 eine Anzahl von Abarten der betreffenden Lösung angegeben worden, welche sich von einander dadurch unterscheiden, dass die Weinsäure durch andere hydroxylierte Körper ersetzt wird, so z. B. Glycerin, Mannit (Schmiedeberg), Kohlensäure (Ost), u. s. w. Besieht man die Sache näher, so constatirt sich Folgendes: das zweiwerthige Kupfer besitzt die Eigenschaft (die auch noch anderen Metallen zukommt), mit Leichtigkeit für Wasserstoff in Hydroxylgruppen einzutreten, die einer bestimmten constitutionellen Bedingung entsprechen, auf die ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen werde. Bei Gegenwart von Alkali entstehen Verbindungen, die folgendem Schema entsprechen: $R \cdot O \cdot CuOM'$, wo R ein beliebiger Molekularcomplex (vorbehaltlich der oben angekündigten Condition) und M' ein Alkalimetall ist. Im Falle von Erdalkalimetall verändert sich das Schema in: $(R \cdot O \cdot CuO)_2M''$.

Nun lassen sich zwei Fälle unterscheiden, je nach der Oxydationsfähigkeit des Complexes R. In einem Falle eignet sich derselbe unter Mitwirkung des freien Alkalis und des zweiwerthigen Kupferatoms eine entsprechende Menge von Sauerstoff an, sei es schon in der Kälte (Glycose etc.), oder erst beim Erwärmen (Milchzucker etc.). Das Kupfer geht dabei in die einwerthige Modification über, die nicht fähig ist, in gleicher Weise gebunden zu bleiben und dann als Hydroxyd, resp. Hydroxydul ausfällt. Im anderen Falle tritt keine Oxydation ein und die Lösung ist dann auch wärmebeständig. Diese Körper sind befähigt, Fehling'sche Lösungen zu bilden.

Bringt man dann eine solche mit einem Körper der ersten Kategorie zusammen, so tritt Reduction ein, ebenso wenn gewisse andere oxydationsfähige Substanzen, z. B. Phenylhydrazin, zugesetzt werden.

Es lassen sich demnach eine ganze Reihe von Fehling'schen Lösungen herstellen, und man hat es dann bis zu einem gewissen Grade hinsichtlich der Wahl des hydroxylirten Körpers sowie des Alkalimetalls in der Hand, sich verschiedenen Bedingungen anzupassen. So habe ich in einem Falle, wo ich die Anwesenheit von Schwefelsäure und von einwerthigem Alkalimetall umgehen wollte, eine Art Fehling'scher Lösung angewendet, die als hydroxylirten Bestandtheil Salicylsäure und als Alkali Baryum enthält ¹⁾.

Ich will hier nur andeuten, dass andere Schwermetalle, z. B. Eisen, ähnliche Verhältnisse bieten. Bringt man eine Lösung von Ferrisulfat mit Seignettesalzlösung zusammen, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Natronlauge dunkler wird und bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt, beim Erwärmen aber Eisenhydroxyd ausscheidet. Auch im Falle der Salicylsäure sind analoge Erscheinungen zu beobachten.

Strassburg-Neudorf, den 22. November 1897.

504. Johannes Thiele und Wilhelm Osborne: Ueber Derivate des Prozans.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Die im letzten Hefte der Berichte enthaltene Mittheilung von Hantzsch über Additionsproducte von Benzolsulfinsäure an Diazokörper veranlasst uns, einige Resultate einer abgeschlossenen und demnächst an anderem Orte ausführlich zu veröffentlichenden Arbeit über Diazoamidverbindungen der Fettreihe schon hier mitzutheilen.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat entsteht, neben viel Amidotetrazol, ein Körper von der Constitution eines Diazoguanidincyanids, $N : C : N : N . NH . C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in gelblichen Nadelchen krystallisirt,

¹⁾ Zu einer Lösung von Kupfersulfat wird ein Ueberschuss von Baryumsalicylat gegeben, das grüne Filtrat wird auf Zusatz von gesättigtem Barytwasser blau. Diese Flüssigkeit verhält sich der Kupfernatriumweinsäurelösung durchaus analog.