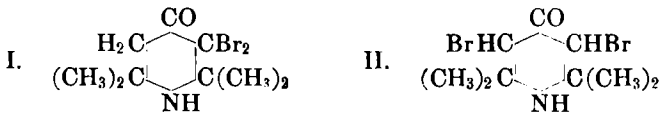
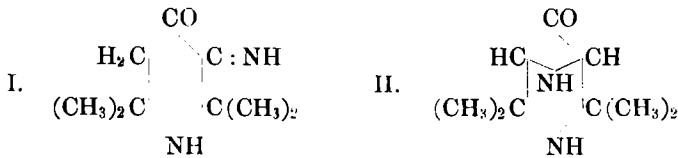


oder sie haben sich auf beide Methylengruppen vertheilt. Folgende Formeln geben ein klares Bild der beiden denkbaren Fälle:



Ersetzen wir jetzt beide Bromatome durch NH, so haben wir für Iminotriacetonamin die Auswahl zwischen folgenden beiden Formeln:



Besitzt die Base die Formel I, so müsste sie sich leicht in  $\text{NH}_3$  und Ketotriacetonamin spalten lassen, besitzt sie die Formel II, so ist sie das Derivat einer eigenartigen Combination eines Piperidinringes mit einem Piperazinring. Welche von beiden Formeln die richtige ist, lässt sich jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die weitere Untersuchung des Iminotriacetonamins habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Rossbach aufgenommen, und hoffen wir, nächstens darüber ausführlich berichten zu können.

Basel, Universitätslaboratorium.

### 131. Edmund O. von Lippmann: Ueber eine harzartige Substanz aus Rübensaft.

(Eingegangen am 2. April.)

In der »Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen« (Bd. 20, 248) haben Andrlík und Votoček kürzlich eine, in den Rüben und den Producten der Rübenzuckerfabrication vorkommende, den Harzsäuren verwandte »Rübenharzsäure« beschrieben, die in dünnen farblosen Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und vom Schmp.  $300^\circ$  krystallisirt, sublimirbar ist, Rechtsdrehung zeigt ( $\alpha_D^{20} = +74.4^\circ$ ), sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig löst, dem schmelzenden Alkali widersteht und eine grosse Reihe zumeist saurer Salze bildet.

Einer, mit diesem Körper nicht identischen, jedenfalls aber ihm analogen Substanz, bin ich im Jahre 1880 begegnet, und gestatte mir die Ergebnisse der damaligen Untersuchung, die aus Mangel an Material unvollständig blieb, in Kürze mitzutheilen. Gegen Ende der

erwähnten, sehr langen Campagne schied sich, bei Verarbeitung der letzten Rüben, beim Aufliessen der Säfte auf die Knochenkohlenfilter eine weisse, schaumige, sehr leichte Masse aus, die sich weder in Wasser, noch in Zuckersaft wieder löste, und von Wasser auch nicht benetzt wurde; sie erwies sich als eine organische Kalkverbindung, und durch Suspension des getrockneten Pulvers in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure konnte in der That der Kalk quantitativ als Gyps abgeschieden werden, und es verblieb eine kaum gefärbte Lösung, die beim Eindampfen einen gelblichen zähen Syrup hinterliess, der beim Stehen rasch völlig erstarrte. Es wurde so ein sprödes, gelbliches Harz erhalten, das bei etwa  $278^{\circ}$  unter vorheriger Sinterung schmolz, bei weiterem Erhitzen sich unter Verbreitung eines empyreumatischen Geruches zersetzte und eine schwärzliche, schwer verbrennliche Kohle hinterliess; die Substanz quoll in Wasser etwas auf, löste sich fast vollständig in heissem Alkohol und Aether, und gab mit Kalk eine weisse, in Wasser unlösliche, mit Alkali aber eine lösliche und stark schäumende Verbindung. Weder sie selbst, noch die Kalkverbindung konnte, trotz aller Versuche, krystallisirt erhalten werden, und da die Einheitlichkeit nicht feststand, unterblieb auch die Analyse; die Substanz war rechtsdrehend und zeigte in alkoholischer Lösung Werthe, die sich um  $\alpha_D = +65^{\circ}$  herumbewegten, ohne jedoch in den verschiedenen Fractionen völlige Constanz zu ergeben, sodass sie auch hiernach nicht als einheitlich zu erweisen war.

Die Oxydation mit Salpetersäure lieferte nur ein fassbares Product, das als Isophtalsäure,  $C_8H_6O_4$ , erkannt wurde, die bekanntlich bei der Oxydation verschiedener Harzkörper entsteht: sie enthielt 57.73 pCt. C, 3.72 pCt. H, 38.55 pCt. O (ber. 57.83 pCt. C., 3.61 pCt. H, 38.56 pCt. O), krystallisirte in langen, weissen, bei über  $300^{\circ}$  schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Nadeln, löste sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, und gab ein in feinen Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, das wasserfrei 45.52 pCt. Ba enthielt (ber. 45.47 pCt. für  $C_8H_4BaO_4$ ).

Beim Schmelzen mit Alkali wurde Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ , erhalten, wie das bekanntlich gleichfalls bei vielen Harzkörpern zutrifft. Sie krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmp.  $198^{\circ}$ , war leicht in Alkohol, schwer in Wasser und Aether löslich, gab die bekannten Farbenreactionen mit Eisenchlorid und Soda, lieferte beim weiteren Erhitzen Brenzcatechin (am Schmp.  $104^{\circ}$ , der Sublimirbarkeit und den Farbenreactionen kenntlich), und enthielt in wasserfreiem Zustande 54.45 pCt. C, 4.02 pCt. H, 41.53 pCt. O (ber. 54.55 pCt. C, 3.90 pCt. H, 41.55 pCt. O), während das Baryumsalz 25.73 pCt. Ba hinterliess (ber. für  $(C_7H_5O_4)_2 \cdot Ba + 5H_2O$  25.65 pCt.).

Durch blosses Kochen der ursprünglichen Harzmasse mit Alkali oder Baryhydrat konnte keine Protocatechusäure gewonnen werden,

es befand sich jedoch, wie bei längerem Stehen der eingedickten Flüssigkeit zufällig bemerkt wurde, die Baryumverbindung einer organischen Säure in Lösung, aus der, durch vorsichtige Zerlegung mittels Schwefelsäure und Alkohol, die freie Säure selbst unschwer isolirt werden konnte. Sie bildete schwach gelbe Krystalle, die wasserfrei bei  $209^{\circ}$  schmolzen, war leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether löslich, färbte sich in verdünnter wässriger Lösung mit Eisenchlorid grün und auf Sodazusatz bläulich und zuletzt roth, gab beim Erhitzen Brenzcatechin, und entsprach ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $C_9H_8O_4$  (gef. 59.88 pCt. C, 4.62 pCt. H, 35.50 pCt. O; ber. 60.00 pCt. C, 4.44 pCt. H, 35.16 pCt. O). Demgemäss war sie mit der Kaffeesäure zu identificiren, die bekanntlich Hlasiwetz zuerst aus der Kaffeeerbsäure darstellte, während sie in neuerer Zeit von Körner (diese Ber. 15, 2624) in der Rinde von *Cinchona cuprea*, von Hofmann (ebenda 17, 1922) im Saft des Schierlings, von Bamberger und Landsiedl (Monatshefte f. Chemie 12, 441; 18, 502) in den sogenannten Ueberwallungsharzen der Lärche und Schwarzföhre nachgewiesen, und von Tiemann und Nagai (diese Ber. 11, 657) auch synthetisch aus Protocatechu-Aldehyd aufgebaut wurde. Als Schmelzpunkt der Kaffeesäure findet sich von verschiedenen Autoren  $195-213^{\circ}$  angegeben, was sich wahrscheinlich dadurch erklärt, dass die Säure aus concentrirter heisser Lösung wasserfrei krystallisirt, aus verdünnter kalter aber wasserhaltig. Von den übrigen, für sie angeführten Reactionen konnten noch bestätigt werden: die Entstehung von Protocatechusäure beim Schmelzen mit Kali, das Reductionsvermögen gegenüber heisser Silberlösung (nicht aber Kupferlösung), und die Reduction durch Natriumamalgam zu Hydrokaffeesäure,  $C_9H_{10}O_4$ , vom Schmp.  $138^{\circ}$ ; das Baryumsalz krystallisirte in gelblichen Warzen und enthielt 24.00 pCt. Ba, während sich für  $(C_9H_7O_4)_2 Ba + 4H_2O$  24.14 pCt. berechnet.

Die Beziehungen der Kaffeesäure zum Brenzcatechin und zur Protocatechusäure, die in manchen Producten der Zuckerfabrication nachgewiesen sind (siehe meine Angaben in diesen Berichten 26, 3061 und 30, 3298), zum Vanillin, das ebenfalls in diesen auftritt, und zur Hydrokaffeesäure, die in verwelkenden Rübenblättern vorkommt (ebenda 20, 3295; 25, 3220; 26, 3063), hätten es sehr wünschenswerth erscheinen lassen, der eigentlichen Stammsubstanz der Kaffeesäure nachzuforschen; leider war dies aber nicht möglich, da die Abscheidung der harzigen Masse auf den Filtern plötzlich aufhörte, als Rüben anderer Herkunft zur Verarbeitung gelangten, und sich auch bis zu dem gleich darauf erfolgten Schlusse der Campagne nicht wieder einstellte.

Ueber ein, dem von mir beschriebenen sehr ähnliches Vorkomm-  
niss, berichtete zur selben Zeit (1880) auch Wachtel in der »Oesterr.  
Zeitschrift f. Zuckerind.« (9, 681 und 10, 205). Bei Verarbeitung  
fauler Rüben gegen Ende März machten sich Abscheidungen einer  
ganz analogen, kalkhaltigen Masse bemerklich, aus der hauptsächlich  
ein gelbes Harz isolirt werden konnte, das schon bei 60° unzersetzt  
schmolz, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich  
war, mit Kalk einen weissen Niederschlag, und mit Kali oder Natron  
wasserlösliche, stark schäumende Verbindungen gab. Wachtel sprach  
damals die Vermuthung aus, dass beim Faulen der Rüben, in Folge  
einer Art intracellulärer Gährung, Alkohol und weiterhin aus diesem  
Aldehyd entstehe, der sich bei der Berührung mit Alkalien zu Al-  
dehydharz condensire; seit Strohmayer (ebenda 24, 685) Kohlensäure  
und Alkohol als Product der intracellulären Athmung der Rüben in  
der That nachgewiesen hat, die Alkohol-Erzeugung durch lebende  
Pflanzen, den Arbeiten Müntz's und seiner Nachfolger gemäss, als  
eine keineswegs seltene erkannt wurde, und endlich die Oxydations-  
Gährungen und Oxydasen näher erforscht werden konnten, dürfte  
diese Hypothese Wachtel's nicht mehr so abenteuerlich erscheinen  
wie 1880, es wird vielmehr nur auf den Versuch ankommen, derselben,  
sobald sich Gelegenheit zur Beobachtung bieten sollte, eine genügende  
experimentelle Basis zu schaffen.

Ihr zu jener Zeit näher zu treten, fehlte es an Material, und der  
Rest meiner Substanz reichte nur noch hin, um eine Nachprüfung  
vorzunehmen, nämlich das Verhalten des Harzes bei der Reduction  
mittels Zinkstaubes im Wasserstoffstrome festzustellen, das für Aldehyd-  
harz gerade damals Gegenstand einer sehr interessanten Arbeit von  
Ciamician gewesen war (Monatshefte f. Chemie 1. 193). Es wurde  
hierbei, Ciamician's Vorschrift gemäss, ein innerhalb der Grenzen  
von mehr als 120° siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen er-  
halten, aus dem jedoch nur eine einzige, etwa in der mittleren Frac-  
tion enthaltene Substanz, rein abgeschieden werden konnte; sie ent-  
sprach der Formel  $C_9H_{12}$  (gef. 89.75 pCt. C, 10.25 pCt. H; ber.  
90 pCt. C, 10 pCt. H), zeigte den Sdp. 158° und das specifische Ge-  
wicht 0.871, gab bei der Oxydation Isophtalsäure mit allen weiter  
oben angeführten Eigenschaften, und war hiernach als *m*-Methyl-Ae-  
thyl-Benzol (oder *m*-Aethyl-Toluol) anzusprechen. Bei der Reduction  
des Aldehydharzes erhielt Ciamician, neben Aethylbenzol und Me-  
thyl-Naphtalin, ebenfalls *m*- (und etwas *p*-) Aethyl-Toluol, und bei  
der Oxydation des Harzes Isophtalsäure; die Kalischmelze ergab  
*m*-Xylenol, Oxytoluylsäure und  $\alpha$ -Oxy-Isophtalsäure (zusammen nur  
etwa 1.5 pCt.). Die Entstehung von *m*-Aethyl-Toluol und Isophtal-  
säure wäre allenfalls mit der Gegenwart von Aldehydharz in meiner

Harzmasse zu vereinbaren; hingegen weist die Bildung von Protocatechusäure bei der Kalischmelze, sowie die Absonderung von Kaffeesäure offenbar auf die Anwesenheit noch anderer Muttersubstanzen hin, deren weiteres Studium aber, aus den angeführten Ursachen leider undurchführbar war.

### 132. P. Melikoff und L. Pissarjewsky: Hypertitanate und Hyperborate.

(Eingegangen am 2. April.)

Unsere Versuche mit den höheren Oxyden fortsetzend, hatten wir die Absicht, nicht nur die chemische Natur dieser Verbindungen aufzuklären, sondern auch den Zusammenhang zwischen der Grösse des Atomgewichtes der Elemente, welche die höheren Sauerstoffsäuren bilden, und den Eigenschaften jener salzartigen Verbindungen, welche sie mit den Metallhyperoxyden geben, nachzuweisen.

Die Untersuchungen über die Verbindungen der Ueberuran-, Ueberwolfram- und Uebermolybdän-Säuren mit den Metallhyperoxyden haben gezeigt, dass mit Abnahme des Atomgewichtes auch die Beständigkeit dieser Verbindungen abnimmt. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente, welche zu einer Gruppe des periodischen Systems gehören, mit Metallhyperoxyden Verbindungen bilden müssen, deren Beständigkeit mit Abnahme des Atomgewichtes sich vermindern muss. Zum Beweise dieser Vermuthung haben wir uns an die Herstellung und das Studium der Ueberborsäure gemacht. Zur Herstellung des Hyperborat-Natriumsuperoxydes haben wir zu Borax die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Aetznatron (auf die Formel  $\text{NaBO}_3$  berechnet) beigefügt und die erhaltene Lösung gegen eine Stunde bei  $40^\circ$  gehalten; darauf haben wir sie abgekühlt und einen kleinen Ueberschuss der abgekühlten Lösungen von Natroulauge und Wasserstoffsuperoxyd zugegossen und die Lösung mit einem gleichen Volumen bis  $-10^\circ$  abgekühlten Alkohols gefällt. Dabei entsteht eine weisse krystallinische Masse, welche nach Durchwaschen mit abgekühltem Alkohol und mit Aether auf eine gleichfalls abgekühlte poröse Thonplatte gelegt und daselbst abgepresst wurde. Bei Einwirkung von Wasser lösen sich diese Krystalle leicht, wobei sie sich zersetzen und Sauerstoff entwickeln. Im trocknen Zustande ist dieses Salz gleichfalls unbeständig und zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung. Auf Grund dieser Eigenschaften haben wir vorausgesetzt, dass wir ein Salz der Zusammensetzung  $\text{NaO} \cdot \text{BO}_3$  bekommen