Vergleichende Studien über die drei isomeren Nitrobenzoësauren hat Oechsner de Coninck ¹⁾ veröffentlicht. Der Verfasser bestimmte zunächst die Menge der Säuren, die innerhalb 2 Stunden in 10 cc Wasser zur Lösung gelangen. Es werden gelöst bei einer Temperatur von

7,1 ° C.	Orthonitrobenzoësaure	0,0518 g	
9,3 ° «	«	«	0,0528 «
11,2 ° «	«	«	0,0533 «
11,9 ° «	Metanitrobenzoësaure	0,0268 «	
12,2 ° «	Paranitrobenzoësaure	0,0024 «	

Die Paraverbindung ist demnach am wenigsten löslich.

In gleicher Weise wie bei den Amidobenzoësauren ²⁾ studirte der Verfasser den Einfluss von Agentien auf die 3 Nitrobenzoësauren.

Reagens: concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man einige Centigramme des Orthoderivates mit 2 cc concentrirter Schwefelsäure, so tritt bald Verkohlung ein. Die Meta- und Paraverbindungen, mit 4 cc Schwefelsäure erhitzt, geben dagegen eine klare Lösung, die anfangs ungefärbt bleibt, sich aber dann schwärzt.

Gegen Schwefelsäure sind demnach die Meta- und Paraverbindung stabiler als die Orthoverbindung. Das gleiche Verhalten zeigen auch die Amidobenzoësauren.

Reagens: concentrirte reine Salpetersäure. Erhitzt man die drei Säuren mit 2 — 3 cc concentrirter Salpetersäure, so löst sich das Orthoderivat vollkommen und ohne Färbung. Die Metaverbindung löst sich mit gelblicher Farbe; die Paraverbindung löst sich nur zum Theil, die Lösung ist schwach gelb gefärbt.

In diesem Falle nähert sich in ihrem Verhalten die Meta- der Orthosäure.

Das Verhalten der drei Nitrobenzoësauren zu concentrirter Salpetersäure ist ganz verschieden von dem der entsprechenden Amidoverbindungen, welche sich alle drei mit granatrother Farbe lösen.

Reagens: rauchende Salpetersäure. Dieses Agens wirkt ähnlich wie die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure. In der Hitze jedoch werden alle drei Isomeren gelöst.

Zur Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen, insbesondere aldehyd- und ketonartiger Zucker. Zum Nachweis von Aldehyden bedient man sich bekanntlich mit schwefliger Säure entfärbter Rosanilin-

¹⁾ Comptes rendus 118, 1104.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 31, 569; 32, 233.

lösungen.¹⁾ Die Färbung tritt beim Zusatz von Aldehyden wieder auf. Diese Reaction sollte auch nach einigen Angaben für die Ketone eigenthümlich sein.

A. Villiers und M. Fayolle²⁾ haben nun gefunden, dass absolut reines Aceton die Reaction nicht liefert. Das reine Aceton des Handels ruft zwar auch in entfärbter Rosanilinlösung wieder die rothe Farbe hervor, doch schreiben die Verfasser dieses Verhalten dem Vorhandensein von geringen Mengen einer mit den ersten Antheilen flüchtigen Substanz zu. Nach deren theilweiser Eliminirung verliert auch das reine Aceton des Handels fast die Fähigkeit das Reagens zu röthen.

Die Verfasser glauben, dass das beim Aceton nachgewiesene Verhalten vielleicht für die Ketone allgemein gültig sei. Das Reagens würde alsdann die Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen gestatten. Jedoch bedarf es zur Feststellung dieser Thatsache erst der Untersuchung einer grossen Anzahl von Ketonen.

Für das Methyläthylketon haben die Verfasser die Annahme bestätigt gefunden. Auf jeden Fall lässt sich vermittelt durch schweflige Säure entfärbter Rosanilinlösung die Reinheit von Aceton nachweisen.

Um die Empfindlichkeit des Reagens zu erhöhen, vermeiden die Verfasser einen Ueberschuss von schwefliger Säure. Die vollkommene Entfärbung tritt zwar erst nach Verlauf eines Tages ein; aber alsdann genügen minimale Spuren von Aldehyden, um die Färbung wieder hervorzurufen. Die Prüfungen führt man am besten in geschlossenen Gefässen aus, da das Reagens sich auch bei längerem Stehen an der Luft röthet.

Auf diese Weise konnten die Verfasser auch die Unterscheidung aldehyd- und ketonartiger Zucker bewirken. Traubenzucker, Invertzucker und Galaktose färben das Reagens ebenso wie die Aldehyde; das gleiche Verhalten zeigen die reducirenden Dextrine. Dagegen zeigen Lävulose und Sorbin das entgegengesetzte Verhalten. Die Gegenwart von Säuren stört die Reaction mit den aldehydartigen Zuckern. Man operirt deshalb zweckmässig mit etwas concentrirteren neutralen Zuckerlösungen. Auf 10 — 12 cc des nach obiger Angabe dargestellten Reagens wendet man etwa 1 g Zucker an. Die zu prüfenden Zucker müssen sorgfältig rein dargestellte Präparate sein. Das Reagens ist hiernach ein Kriterium für die Reinheit ketonartiger Zucker, respective gestattet es die Abwesenheit aldehydartiger Zucker zu constatiren.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift **22**, 259.

²⁾ Comptes rendus **119**, 75.

Rohrzucker, Maltose und Laktose liefern zunächst keine Färbungen. Nach einigen Tagen beginnen die Lösungen sich zu färben; nach Angabe der Verfasser ein Beweis dafür, dass durch die Einwirkung des Wassers diese Zuckerarten in geringem Maasse invertirt worden, wobei aldehydartige Zucker entstehen.

Zur Unterscheidung von α - und β -Naphtol empfiehlt Aymonier¹⁾ eine Lösung von 1 g saurem chromsauren Kali und 1 g Salpetersäure in 100 cc destillirtem Wasser. Lässt man von dieser Lösung einige Tropfen in eine wässrige oder verdünnte alkoholische Lösung der Naphtole einfließen, so entsteht bei Anwesenheit von α -Naphtol ein schwarzer Niederschlag. Diese Erscheinung tritt nicht auf, wenn β -Naphtol, Salol, Benzonaphtol, Naphtalin, Thymol etc. zugegen sind.

Zum Nachweis des Hydroxylamins versetzt A. Angeli²⁾ die neutrale Lösung mit Nitroprussidnatrium und macht mit Natronlauge stark alkalisch. Beim Erwärmen der Lösung entsteht sofort eine schöne fuchsinrothe Färbung. Die Reaction ist sehr empfindlich, die Anwesenheit eines Ueberschusses an Ammonsalzen beeinträchtigt dieselbe.

Hydrazin und andere anorganische reducirende Substanzen geben obige Reaction nicht. Phenylhydrazin erzeugt in der Kälte eine Rothfärbung, die beim Erwärmen wieder verschwindet.

Ueber die Unterschiede im Verhalten der Gerbstoffe zu Reagentien hat R. Procter³⁾ Mittheilungen gemacht.

Auf Grund der Verschiedenheiten lässt sich ein systematischer Gang zur Erkennung der einzelnen Gerbstoffe aufstellen, den der Verfasser in Tabellen zusammenfasste.

Procter theilt die Gerbstoffe in folgende Klassen ein:

Klasse 1. Gerbstoffe, die dem Brenzkatechin verwandt sind.

- < 2. < von gemischter oder unbekannter Abstammung.
- < 3. < die sich von Pyrogallol ableiten.
- < 4. < die Ellagengerbsäure enthalten.

Als Reagentien dienen folgende Lösungen.

a) Eisenalaun. Einprocentige Lösung, an Stelle des gewöhnlich gebrauchten Eisenchlorids. Von dieser wird nur sehr wenig der stark verdünnten Gerbstofflösung zugefügt; die entstehende Färbung wird sofort beobachtet.

¹⁾ Repert. Pharm. 1893, 44 durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins 47, 789.

²⁾ Gaz. chimica italiana Gaz. del Farm. 3, 48 durch Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins 48, 226.

³⁾ Der Gerber 20, 170.