worauf dann allerdings nach Abzug der Gallussäure mit 42 At. Kohlenstoff ein Kohlehydrat $C_{18}H_3O_3$ übrig bleiben könnte, $C_{60}H_{27}O_{39} - C_{42}H_{24}O_{36} = C_{18}H_3O_3$. Dieses letztere möchte dann beim Sieden mit Schwefelsäure erst in Zucker übergeführt werden, was nicht so unwahrscheinlich ist, da nach den Reactionen der Gerbsäure, und der ihr verwandten Säuren, der Zucker schwerlich präexistirend darin enthalten ist. Wir werden in Zukunft, sobald wir den Rückstand von der Bereitung der Tannigenamsäure, ferner den durch conc. Schwefelsäure aus dieser gebildeten Körper und das gallussaure Ammoniak analysirt haben, auf diesen Punkt ausführlich zurückkommen.

Was nun schliesslich die von uns vorläufig angenommene Benennung unserer neuen *Tannigenamsäure* anbetrifft, so ist die Säure jedenfalls in Beziehung auf den Zusammenhang der bis jetzt bekannten Amidsäuren mit ihren Ammoniaksalzen nicht als eine Amidsäure zu bezeichnen, weil die austretenden Atome Wasser nicht der Anzahl Ammoniakatome entsprechen. Sollte es sich indessen zeigen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure daraus erzeugte Säure wirklich unveränderte und nicht eine um Wasserelemente davon verschiedene Säure ist, so dürfte dieser Name, der ihre Abstammung und Entstehung aus Ammoniak ausdrückt, wohl nicht unpassend erscheinen.

XLVIII.

Ueber das Verhalten der nitrirten Zucker- verbindungen zu reducirenden Mitteln.

Von

Ad. Knop und **Dr. W. Knop.**

Wir haben uns seit einiger Zeit damit beschäftigt, den Nitrozucker und Nitromannit durch reducirende Mittel zu zerlegen oder umzuwandeln. Als geeignete Mittel zeigten sich durch einige vorläufige Versuche das schwefligsaure Ammoniak und das Kupferchlorür.

1) *Der Nitrozucker.* Man bereitet ihn nach dem bekannten Verfahren. Lässt man ihn im Sommer unter Wasser liegen, so

wird er weich, lässt sich kneten, klebt an den Fingern und giebt ununterbrochen, wenn man ihn auf einer Glastafel an der Luft liegen lässt und mit einer zweiten Glasplatte drückt, eine durch Salpetersäure stark saure Flüssigkeit ab. Dabei verbreitet er keine salpetrigen Dämpfe. Bringt man ihn in ein Gemisch von Alkohol und Aether, so löst er sich; doch nur bei einem gewissen Verhältnisse beider Flüssigkeiten erhält man eine gleichartige Lösung, bei anderen bekommt man eine Lösung, die sich in zwei farblose Schichten theilt. Lässt man in dem einen oder anderen Falle die Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak mehrere Stunden sieden, so wird die Zuckerverbindung ziemlich vollständig zersetzt; man erkennt diesen Zeitpunkt daran, dass die Lösung des Nitrozuckers, in Wasser gegossen, keine Trübung und keine Häute von Nitrozucker mehr absetzt.

Die vollständige Zersetzung des Nitrozuckers erreicht man auf diesem Wege indessen nicht so leicht. Das Gas, das sich bei diesem Versuche entwickelte, wurde aufgefangen und untersucht. Es bestand in schwefligsaurem Ammoniak, Aether und Alkoholdampf, salpetrigsaurem Aethyloxyd, kohlensaurem Ammoniak und der Hauptsache nach in Stickgas, das je nach der Stärke des Siedens mit Stickoxydgas, immer indessen nur mit einigen Procenten desselben, beladen war. Die Flüssigkeit bleibt dabei, wenn man ein vollkommen gesättigtes schwefligsaures Ammoniak anwendet, völlig farblos.

Löst man den Nitrozucker in einem Gemische von Alkohol und Aether und fügt dann eine Lösung von einem zu seiner Zersetzung mehr als hinreichend grossen Quantum Kupferchlorür in Ammoniak dazu, füllt die Flasche, worin der Versuch angestellt wird, bis fast zum Stöpsel damit an, versieht diesen letzteren mit einem Gasleitungsrohre, dessen anderes Ende unter Wasser taucht, und stellt den ganzen Apparat in die Sonne, so entweicht mit dem Sieden des Aethers eine verhältnissmässig geringe Menge Gas. Nachdem man die Lösung 2 Tage lang in der Sonne hatte stehen lassen, erhitze man im Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung der Zuckerverbindung, die hier viel schneller als bei dem Versuche mit schwefligsaurem Ammoniak vor sich geht und nach kurzem Sieden beendigt ist. Das ganze Gas, das sich bei der Zersetzung von 5 Grm. Nitrozucker entwickelte, betrug etwa 4—5 Cubikzoll und enthält daher von den Zersetzungsproducten

des Zuckers keinen Bestandtheil in einem der angewandten Zuckermenge entsprechenden Verhältnisse.

Dieses Gas enthielt Aether und Alkoholdampf mit geringen Mengen kohlensauren Ammoniaks. Nach lange fortgesetztem Waschen mit Wasser und Mischen mit seinem gleichen Volum Wasser liess es sich durch den Funken nicht im Eudiometer entzünden. Stickgas war jedenfalls dieses Gas hauptsächlich; dem Aetherdampfe, der zuerst mit übergeht, ist immer eine geringe Menge salpetrigs. Aether mit beigemengt.

Die Flüssigkeit enthält nun, wenn man den Nitrozucker mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt hat: schwefelsaures, salpetersaures, salpetrigsaures und kohlensaures Ammoniak. Wenn man mit Kupferchlorür behandelt, so erkennt man die oxydirende Wirkung des Nitrozuckers augenblicklich an der Zunahme der Farbenstärke der Anfangs blassblauen Ammoniaklösung, die rasch immer tiefer blau wird. Man hat nach der Reaction neben überschüssigem Kupferchlorür: Kupferchloridammoniak, kohlensaures Ammoniak und eine grosse Menge salpetrigs. Ammoniak. Lässt man daher die Flüssigkeit, mag man mit schwefligsaurem Ammoniak oder mit Kupferchlorürammoniak gearbeitet haben, nach der schon vollendeten Zersetzung des Zuckers lange Zeit fortsieden, so entwickelt sich durch die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks fortwährend Stickgas.

Wir haben nun die alkoholische Lösung destillirt. Im Destillate hat sich kein neuer oder überhaupt durch Zersetzung des Zuckers gebildeter Körper, ausser geringen Mengen Salpeteräther, finden lassen. Im Rückstande, auch in dem, der durch freiwilliges Abdunsten bleibt, haben wir die Säuren einerseits und andererseits die Basen bestimmt. Die von der Behandlung mit Kupferchlorür her erhaltene Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium vom Kupfer befreit, die auskrystallisirenden Salze waren nur Salmiak, das salpetrigsaure Ammoniak machte sich überall durch die beim Abdunsten im Wasserbade eintretende Gasentwicklung bemerkbar. Wenn man dann die Flüssigkeit mit Kreide, Aetzkalk oder kohlensaurem Bleioxyd eintrocknete und die Masse mit Wasser auszog, so bekam man, ausser salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen, kein Salz einer organischen Säure, und in der Flüssigkeit selbst, wenn man sie mit einer Säure neutralisirt und die Kohlensäure ausgetrieben hatte, entstand mit

neutralen Salzen derselben Basen kein Niederschlag, es können also nicht organische Säuren weiter gebildet werden.

Wir vermutheten daher, dass sich bei Zersetzung dieser Nitroverbindungen der Kohlenstoff auf das Ammoniak übertrüge. Um zu ermitteln, in welcher Verbindung der Kohlenstoff des Zuckers bliebe, lösten wir 5 Grm. Nitrozucker in einem Gemische von Aether und Alkohol, setzten dazu eine filtrirte Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, dann die völlig klare Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und bewirkten die Zersetzung durch Sieden im Wasserbade. Es schlug sich mit eintretender Zersetzung kohlen-saurer Kalk in Verbindung mit einem Kupferchlorürsalze nieder, man filtrirte ab und liess die Hälfte der Lösung freiwillig abdunsten. Zu dem concentrirten Rückstande setzte man Oxalsäure, die unmittelbar eine Menge brauner salpetriger Dämpfe entwickelte, allen Kalk und bis auf eine Spur das Kupfer ausfällte. Man liess nun wieder freiwillig verdunsten, trocknete den Rückstand ein und erhielt nichts weiter als einen Rückstand von oxalsaurem Ammoniak, dem noch etwas Salmiak beigemischt war.

Die andere Hälfte der Lösung haben wir mit Salpetersäure stark übersättigt und längere Zeit an der Luft stehen gelassen, um sie von salpetriger Säure zu befreien, dann mit einem Ueberschusse von Aetzkalk destillirt und das Destillat in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung ist zur Trockne verdunstet und in 4 Fractionen mit Platinchlorid gefällt worden, um danach das Vorhandensein flüchtiger Basen zu bestimmen. Alle vier Niederschläge enthielten aber zwischen 43,4—44,4 p. c. Platin, es ist daher keine flüchtige Base neben Ammoniak vorhanden gewesen.

Nitromannit. Uebergiesst man Nitromannit mit conc. Schwefelsäure, die man in 2—4 p. c. Wasser verdünnt hat, nach dem Abkühlen der Mischung auf einem flachen Schälchen, und stellt dieses auf den Boden eines grossen Becherglases, das man mit einer Glasplatte zudeckt, so füllt sich dieses mit stark sauren Dämpfen von Salpetersäure. Diese sind nicht braun, sondern farblos.

Mit schwewligsaurem Ammoniak zersetzt sich der Nitromannit bei Anwendung von 5 Grm. erst nach 6 — 8 stündigem Sieden, im Rückstande war immer noch etwas unzersetzter Nitromannit. In der Flüssigkeit fand sich eine grosse Menge schwefelsaures

Ammoniak, nebst salpetersaurem Ammoniak, salpetrigsaurem Ammoniak; die übrigen Erscheinungen sind dieselben wie beim Nitrozucker. Wendet man ein Gemisch von schwelligsaurem Ammoniak und Kupferchlorür-Ammoniak zugleich an, so lässt sich die oxydirende Wirkung des Nitromannit an dem erst entstehenden rothen schwelligsauren Kupferoxydoxydulsalze deutlich beobachten, das in blaues Kupferchloridammoniak dadurch übergeführt wird. Alle Resultate waren dieselben wie die vorigen, nur in der einzigen Thatsache verschieden, dass hier aus einem völlig mannitfreien Nitromannit zweifellos Mannit reducirt wurde; demnach ist auch die früher schon von uns angegebene Thatsache, dass mit Salzsäure sauer gemachte Lösungen von Nitromannit bei der Behandlung mit Metallen reducirten Mannit liefern, bestätigt, so wie die spätere Angabe von Dessaignes, dass Schwefelammonium den Nitromannit reducere. Dass es uns früher nicht gelang, auf letzterem Wege ebenfalls den Nitromannit zu reduciren, mag darin gelegen haben, dass wir ein nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Ammoniak anwandten und daher braune Zersetzungsproducte erhielten. Es entstehen ebenfalls mit schwelligsaurem Ammoniak gefärbte Lösungen, wenn das Ammoniak nicht vollkommen mit schwelliger Säure gesättigt ist.

Alle Zersetzungsproducte zusammengerechnet haben uns nun ergeben, dass bei der Reduction des Nitrozuckers Kohlensäure und Wasser und wahrscheinlich Ammoniak gebildet werden. In einer Flüssigkeit, der von vorn herein Chlorcalcium zugefügt worden war, betrug allerdings der gefällte kohlen. Kalk bei Weitem nicht so viel, wie es die in 5 Grm. Zucker enthaltene Menge Kohlenstoff forderte, allein es entwich im Zersetzungsacte mit dem Stickgase stets kohlen. Ammoniak, und wir haben daher geschlossen, dass die beträchtliche Menge Salmiak, salpetrigsaures Ammoniak, die bekanntlich beim Sieden mit frisch gebildetem kohlensauren Kalke die Kohlensäure austreibt, die Ursache sei, dass wir viel zu wenig kohlensauren Kalk bekamen. Eine Erklärung dieser Zersetzung ist übrigens sehr wohl möglich. Ist der Nitromannit $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5$, so hat man: $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5 = C_{12}H_8N_6O_{36}$.

Das salpetrigsaure Ammoniak liefert durch seine eigene Zersetzung in der Hitze Stickgas; das salpetersaure Ammoniak mag durch die schweflige Säure, jedenfalls durch Kupferchlorür selbst, auch wieder weiter reducirt werden. Ganz ähnlich kann man sich die Zersetzung des Nitrozuckers denken.

XLIX.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. t. XXXIV, No. 16,598.*)

E. Kopp zeigte in seiner Arbeit über den Tolubalsam und seine Derivate, dass durch Reduction der Nitrozimmtsäure mit Schwefelwasserstoffammoniak ein in Warzen krystallisirbares Alkaloid, sowie ein gelbliches Harz gebildet werde. Als ich im Laboratorium Gerhards Versuche mit den Nitroproducten der Cinnamylreihe anstellte, vorzüglich um die schöne Arbeit Chancel's über das Nitrobenzamid mit dem Nitrocinnamid zu wiederholen, wurde ich auch veranlasst, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure zu untersuchen; die erhaltenen Resultate weichen von denen Kopp's ab, wahrscheinlich aber desswegen, weil dieser Chemiker eine weingeistige Lösung der Nitrozimmtsäure anwandte, während ich mit wässriger Lösung arbeitete.

Wenn eine Lösung der Nitrozimmtsäure in Schwefelwasserstoffammoniak bis zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich nach einigen Minuten ein reichlicher Niederschlag von Schwefel. Die Reduction ist vollständig, wenn eine hinreichende Menge von Schwefelwasserstoffammoniak angewandt wird; wird das Product schwach mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man eine durch ein Harz stark gefärbte Flüssigkeit, welches in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Die filtrirte und