

Die mit Silberoxyd abgeschiedene Base gleicht derjenigen aus  $\alpha$ -Aethylsafranin erhaltenen und zeigt die Leukobase ein analoges Verhalten, wie es bei  $\alpha$ -Leukoäthylsafranin beschrieben wurde. Es konnte auch hier weder ein charakteristisches pikrinsaures Salz, noch ein Chlorzinkdoppelsalz erhalten werden. Das Nitrat wurde als dunkelgrüne krystallinische Masse erhalten und gleicht das Sulfat dem im vorigen Abschnitte beschriebenen.

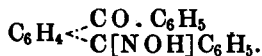
Die beiden Aethylsafranine sind nicht identisch, sondern isomer, was aus der Verschiedenheit der Platindoppelsalze und der Nitate hervorgeht. Die Isomerie der Farbstoffe wird besonders nach dem Fixiren auf der Seidenfaser auffallend. Färbt man Seide unter gleichen Bedingungen mit den Chlorhydraten im gebrochenen Seifenbade, so bemerkt man beim  $\alpha$ -Aethylsafranin grösseres Färbvermögen als bei den mit  $\beta$  bezeichneten Isomeren. Beide Farbstoffe erzeugen nach dem Aviviren in essigsäurehaltigem Wasser auf Seide ein helles Violett mit bemerkenswerthem Glanze.  $\alpha$ -Aethylsafranin färbt dunkler mit blauem Stich, während sich das  $\beta$ -Aethylsafranin in hellerer, gelblicher Nüance fixirt. Mit Tannin gebeizte Baumwolle färbt sich schön rothviolett, doch tritt hier der Unterschied beider Farbstoffe nicht so deutlich hervor.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

### 37. F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Hydroxylamin-reaction.

(Eingegangen am 26. Januar.)

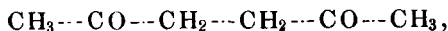
In No. 1 der »Chemikerzeitung« vom 3. Januar a. c. findet sich, im Sitzungsbericht der Société industrielle de Mulhouse, folgende Notiz: »Nölting und Kohn haben die Wirkung von Hydroxylamin auf Terephtalophenon und Isophtalophenon studirt. In beiden Fällen resultirt ein Monoxim,



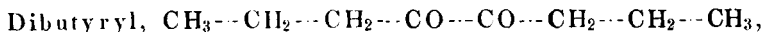
Dies bestätigt die Angabe Victor Meyer's, dass nur diejenigen Diacetone, welche die Gruppen CO mit einander verbunden enthalten, mit 2 Molekülen Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Dioximen.«

Diese Notiz nöthigt mich, schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über eine Versuchsreihe zu publiciren, mit welcher ich seit einiger Zeit beschäftigt bin.

Bekanntlich wurde von M. Ceresole, H. Goldschmidt und V. Meyer vor längerer Zeit die eben citirte Regel aufgestellt. Die Allgemeingültigkeit derselben ist aber durchbrochen, nachdem Paal gezeigt hat, dass das Acetylaceton,



mit 2 Molekülen Hydroxylamin unter Bildung eines Dioxims reagirt. Trotzdem blieb bis jetzt die Thatsache bestehen, dass alle untersuchten Ketone, welche die Gruppen  $\text{CO---CO}$  enthalten, Dioxime bilden, während solche, die die beiden Carbonylgruppen getrennt enthalten, der grossen Mehrzahl nach nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagieren. Bei so gestalteter Sachlage schien es nothwendig, eine möglichst grosse Anzahl von Polyketonen, welche den verschiedensten Gruppen angehören, in Bezug auf die Frage zu untersuchen. Gleich der erste Versuch ergab ein unerwartetes Resultat. Das



giebt mit Hydroxylamin, gleichviel ob man mit der freien Base oder mit ihrem salzsauren Salz in kochender alkoholischer Lösung operirt, nur ein Monoxim von der Formel:



welches ein Oel von den allgemeinen Eigenschaften der Acetoxime bildet. Hier wird also der Regel im umgekehrten Sinne, als durch die Beobachtung von Paal widersprochen. Aus dem

#### Diacetbernsteinsäureäther

erhielt ich ein Acetoxim, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

#### Terephtalophenon,

welches ich aus Terephtalylchlorid, Benzol und Chloraluminium bereitete und welches sich identisch mit dem von Zincke dargestellten  $\alpha$ -Dibenzoylbenzol (Schmp. 159—160°) erwies, giebt bei 10stündigem Sieden mit einer weingeistigen Lösung von freiem Hydroxylamin am Rückflusskühler ein Dioxim von der Formel:



Der Widerspruch dieses Resultates mit dem von Nölting und Kohn erhaltenen wird sich wahrscheinlich aufklären, sobald diese Forscher die Bedingungen, unter welchen sie gearbeitet, mittheilen werden. Ich vermute, dass sie in der Kälte und vielleicht auch nur kurze Zeit die Base auf das Keton einwirken liessen und so nur die eine der beiden Carbonylgruppen in Reaction zogen.

Wie man sieht, liegt die Frage keineswegs so einfach wie Nölting und Kohn annehmen; vielmehr bedarf dieselbe einer allseitigen Prüfung, mit welcher ich beschäftigt bin. Ich habe zunächst die isomeren Dibenzoylbenzole und Acetophthalone in Angriff genommen und hoffe, bald weiteres in der Frage mittheilen zu können.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

### 38. Ferd. Tiemann: Specifisches Drehungsvermögen und Krystallform des bromwasserstoffsäuren Glucosamins.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor Kurzem habe ich über bromwasserstoffsäures Glucosamin<sup>1)</sup> berichtet. Hr. Geh. Rath H. Landolt hat die Güte gehabt, das specifische Drehungsvermögen dieser Verbindung zu ermitteln; Hr. Dr. A. Fock hat dieselbe krystallographisch untersucht. Die genannten Herren, denen ich zu besonderem Danke verpflichtet bin, machen mir über die Ergebnisse der von ihnen aufgestellten Versuche die folgenden Mittheilungen, welche ich mich beeile ebenfalls in diesen Berichten zu registriren.

#### Specifisches Drehungsvermögen des bromwasserstoffsäuren Glucosamins.

Die Bestimmung der optischen Drehung des bromwasserstoffsäuren Glucosamins in wässerigen Lösungen von verschiedener Concentration hat bei Anwendung eines Halbschattenapparates mit Lipich'schem Polarisator und einer Röhre von 200.0 mm Länge folgende Zahlen ergeben:

Lösung No.	Procentgehalt der Lösung an Substanz	Spec. Gewicht der Lösung bei 20°	Beob. Drehungswinkel für Natriumlicht bei 20°
I.	22.555	1.1146	29.85°
II.	12.505	1.0601	15.81
III.	5.312	1.0237	6.55

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 51.