

98.6° nach Sandersleben, 99.4 — 99.8° nach Martin, 104.4° nach Scheibler, 105.4° nach Lippmann. Unser aus Rübenschntzel dargestelltes Präparat schmolz zwischen 158 — 160° und für eine 10 procentige Lösung wurde $[\alpha]_D = 104^\circ$ gefunden.

10.5 g Arabinose mit 50 ccm verdünnter Salzsäure (enthaltend 4.84 g Chlorwasserstoff) 17 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochsalzbade erhitzt gaben neben 4.3 g Huminsubstanzen 0.42 g Ameisensäure und 1.24 g Acetopropionsäure. Bei dieser Bestimmung wird allerdings ebenso wie früher vorausgesetzt, dass ausser der letzteren keine andere wasserlösliche und nicht flüchtige Säure entstanden ist. Danach liefert also Arabinose bedeutend mehr Huminsubstanzen und weniger Acetopropionsäure als Galactose.

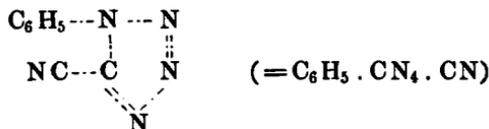
Gegen die früher behauptete Identität der beiden Zuckerarten ist dieses Verhalten neben den von Scheibler und Lippmann gefundenen Thatsachen ein weiteres Argument.

Ueber die Zersetzung von Milchzucker, Maltose, Dextrose und Lävulose beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure werden wir später ausführlich berichten.

564. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. II.

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine vorläufige Mittheilung über einige Verbindungen, die ich aus dem Dicyanphenylhydrazin erhalten habe, geliefert¹⁾. Ich habe damals eine Verbindung $C_8H_5N_5$ beschrieben, welche ich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin bekommen habe, und für welche ich die Formel



aufstellte. Ich habe nun diesen Körper genauer studirt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1544.

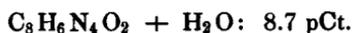
Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Verbindung:
 $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CN$.

Man löst den Körper $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CN$ in Alkohol auf und setzt starke Kalilauge im Ueberschuss zu; beim Sieden wird Ammoniak in reichlicher Menge entwickelt, und bald krystallisirt ein Kaliumsalz in glänzenden, farblosen Blättern aus und die ganze Lösung erstarrt. Wasser wird zugesetzt und der Alkohol im Wasserbade abgedampft. Die erkaltete, wässrige Lösung — wenn beim Erkalten das Kaliumsalz wieder krystallisirt, wird mehr Wasser zugesetzt — wird durch Salzsäure neutralisirt, wobei sich eine Säure in ganz farblosen, feinen Nadeln abscheidet. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, woraus derselbe in farblosen Nadeln krystallisirt. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmilzt bei $137-138^\circ$ unter geringer Gasentwicklung zu einem farblosen Oel. Bei 150° wird die Gasentwicklung stärker. Die Verbindung, die eine Säure ist, hält ein Molekül Krystallwasser, welches im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Die Analyse der an der Luft getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46.2	46.0 pCt.
H_8	8	3.8	4.1 »
N_4	56	26.9	27.4 »
O_3	48	23.1	— »
	208	100.0	

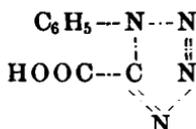
Eine Wasserbestimmung ergab 8.6 pCt.; berechnet für



Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	50.5	50.1 pCt.
H_6	6	3.2	3.2 »
N_4	56	29.5	— »
O_2	32	16.8	— »
	190	100.0	

Die Analysen gaben also Zahlen, die der Zusammensetzung der erwarteten Carbonsäure



entsprechen.

Die Säure ist in Wasser ziemlich löslich, in Methyl- und Aethylalkohol leicht, in Aether schwer löslich. Sie kann ohne Zersetzung mit rauchender Salzsäure gekocht werden. In siedendem Wasser schmilzt sie zu einem Oel.

Der Methyläther, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOCH_3$, wird erhalten, wenn man in eine methylalkoholische Lösung der Säure gasförmigen, trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Die Lösung wird im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, um noch vorhandene Säure zu entfernen, und das dabei Ungelöste aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt. Die Verbindung wird dabei in langen, silberglänzenden Blättern erhalten, die bei 116° schmelzen. Sie ist in Methyl- und Aethylalkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	52.9	52.6 pCt.
H_8	8	3.9	4.0 »
N_4	56	27.5	— »
O_2	32	15.7	— »
	204	100.0	

Der Aethyläther, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOC_2H_5$, wird in gleicher Weise wie der Methyläther dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet er farblose Nadelchen, die bei $73.5-74^\circ$ schmelzen. Er ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	55.0	54.5 pCt.
H_{10}	10	4.6	4.8 »
N_4	56	25.7	26.0 »
O_2	32	14.7	— »
	218	100.0	

Das Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot COOK$, wird bei der Darstellung der Säure erhalten. Es bildet glänzende Blätter, die in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich sind. Aus Alkohol krystallisirt, ist es wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
K	17.1	17.2 pCt.

Das Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot CN_4 \cdot CO_2)_2Cu + 2H_2O$, bildet sich beim Zusatz einer Kupferchloridlösung zu einer warmen Wasserlösung der Säure. Es bildet kleine, rhombische Tafeln von blaugrüner Farbe, die in Wasser äusserst schwer löslich sind und zwei Moleküle Wasser

enthalten. Das Salz verpufft beim Erhitzen. Wasserfrei, d. h. bei 125° getrocknet, besitzt es eine hellblaue Farbe.

	Berechnet	Gefunden	
Cu	13.3	13.2	13.3 pCt.
2H ₂ O	7.5	7.6	7.5 »

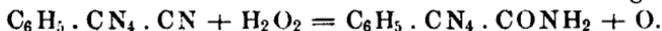
Das Silbersalz, C₆H₅.CN₄.CO₂Ag, bekommt man durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Ammoniumsalzes. Es bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser äusserst schwer löslich ist. Im Sonnenlichte färbt es sich braun. Es verpufft beim Erhitzen. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden	
Ag	36.4	36.0	36.2 pCt.

Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die Baryum-, Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind leicht löslich.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf die
Verbindung: C₆H₅.CN₄.CN.

Kürzlich hat Hr. Radziszewski¹⁾ gezeigt, dass das Wasserstoffsperoxyd Nitrile in Amide leicht überführen kann. Die Verbindung C₆H₅.CN₄.CN ist ein Nitril und muss also durch Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd in das entsprechende Amid C₆H₅.CN₄.CONH₂ übergeführt werden können. Dieses ist auch in der That der Fall. Wird nämlich der Körper in Alkohol aufgelöst und nach dem Zusatze einiger Tropfen Kalilauge eine dreiprocentige Lösung von Wasserstoffsperoxyd hinzugefügt, so wird bei gelindem Erwärmen Sauerstoff entwickelt nach der Gleichung:



Durch die Kalilauge wird auch ein Theil des Nitriles zu Carbonsäure verseift, aus welchem Grunde ein Ueberschuss von Kalilauge, sowie stärkeres Erwärmen vermieden werden muss. Nach vollendeter Reaction wird die Lösung sogleich mit Salzsäure neutralisirt, der Alkohol im Wasserbade abgedampft und darauf etwas Ammoniak zugesetzt, um die gebildete Säure in das leicht lösliche Ammoniumsalz überzuführen. Nach dem Erkalten krystallisirt das Amid aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Aus warmem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt dieselbe in kleinen, farblosen Prismen oder Blättern. Sie schmilzt bei 167.5—168.5° unter gelinder Gasentwicklung. Durch Kochen mit Kalilauge geht das Amid in die Carbonsäure über.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 355.

Sie besitzt nur schwache basische Eigenschaften, löst sich in concentrirten Säuren auf, wird aber beim Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Das Chloroplatinat bildet kleine, gelbe Blätter, die indessen leicht zersetzt werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1885.

565. Otto N. Witt: Ueber eine einfache Methode zur Darstellung von Azokörpern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Während wir für die Bereitung hydroxylierter und amidirter Azoverbindungen die bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden von Griess besitzen, sind wir für die Darstellung anderer Azoverbindungen fast ausschliesslich auf die Reduction der entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die älteste von Zinin angegebene Methode, Einwirkung alkoholischer Kali- oder Natronlauge führt nur in vereinzelt Fällen zum Ziel. Die von Klinger angegebene Verbesserung derselben ist vortrefflich, aber nur bei in Alkohol löslichen Nitroverbindungen verwendbar. Besser gelangt man mit Natriumamalgam zum Ziele, doch ist es schwer, den richtigen Endpunkt der Reaction zu treffen. Endlich existirt noch ein auf die Anwendung von Zinkstaub und Natronlauge begründetes Verfahren, welches ebenfalls nicht gerade bequem genannt werden kann, insofern die Trennung des gebildeten Azokörpers aus der breiförmigen Reactionsmasse nur durch wiederholte Extraction derselben mit Alkohol möglich ist. Unter diesen Umständen erscheint die Mittheilung eines einfachen Verfahrens von allgemeiner Anwendbarkeit als nicht überflüssig.

Dasselbe beruht auf der Verwendung von Zinnoxidulnatron als Reductionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Natronlauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung lässt man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es, ihn mit den Zinnoxidulnatronlösung zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Vertheilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduction. Handelt es sich endlich um Nitrosulfon-