

## 112. B. Sorokin: Ueber Anilide der Glycose.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Jahre 1870 erhielt H. Schiff<sup>1)</sup> durch Erhitzen der Dextrose mit Anilin ein Glycosanilid,  $C_6H_7(NC_6H_5)(OH)_5$ , in Gestalt einer dunkelgelben, glasigen Masse, welche durch Wasser und Alkohol zersetzt wird. Indem ich die Reactionsbedingungen veränderte und Glycosen bei niedrigerer Temperatur mit Anilin behandelte, gelang es mir Anilide, die andere Eigenschaften als das besagte besitzen, darzustellen. Mit Dextrose, Lävulose und Galactose habe ich krystallinische Anilide, welche sich ohne Zersetzung in heissem Alkohol lösen, erhalten. Die Zusammensetzung dieser Substanzen entspricht der des von Schiff erhaltenen Anilids. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Dextrosanilid	Gefunden für: Lävulosanilid	Galactosanilid
C	56.58	56.58	56.30 pCt.
H	6.93	6.85	7.09 »
N	5.78	5.67	5.82 »

Berechnet für  $C_{12}H_{17}NO_5$ 

C	56.47 pCt.
H	6.66 »
N	5.49 »

Die Untersuchung der Eigenschaften und einiger Umwandlungen dieser Substanzen setze ich fort und werde die erzielten Resultate in kurzer Zeit veröffentlichen. Auch habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf Rohrzucker und Maltose begonnen.

Kasan, agric.-chem. Universitätslaboratorium.

## 113. J. Bredt: Aufspaltung des Lactonringes vermittelt Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren.

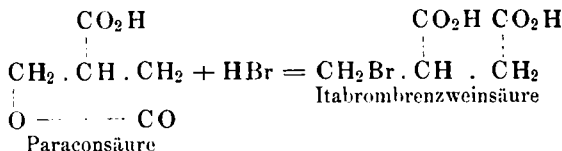
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf einige Lactone wirkt concentrirte Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure in der Weise ein, dass die Lactonbindung gelöst und Halogenwasserstoff aufgenommen wird, unter Bildung der entsprechenden halogensubstituirten Säuren.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 30 und diese Berichte IV, 908.

So wird Paraconsäure, die Lactonsäure des Butyrolactons, nach Angabe von Swarts<sup>1)</sup>, durch Bromwasserstoff in Itabrombrenzweinsäure umgewandelt.



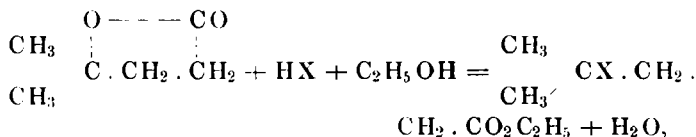
Versuche von Morris<sup>2)</sup> haben ergeben, dass auch das Phenylbutyrolacton mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff sich zu den entsprechenden Substitutionsproducten der Phenylbuttersäure vereinigt.

Das Anhydrid der *p*-Nitrophenylmilchsäure<sup>3)</sup>, welches nach Auffassung von Einhorn ein  $\beta$ -Lacton ist, wird beim Stehen mit Bromwasserstoffsäure in *p*-Nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure übergeführt.

Andere Lactone, welche in gleicher Richtung untersucht wurden, gehen mit Halogenwasserstoffsäuren keine derartigen Verbindungen ein. Es erleidet z. B. das Lacton der Isocaprinsäure weder durch wässrige noch durch gasförmige Chlor- oder Bromwasserstoffsäure eine Veränderung, mag die Einwirkung in der Kälte oder bei 100° vor sich gehen.

Dagegen wird auch hier die Lactonbindung mit Leichtigkeit aufgespalten, wenn man die Mitwirkung des Alkohols zu Hülfe nimmt.

Das Lacton der Isocaprinsäure wurde in der doppelten Gewichtsmenge absoluten Aethylalkohols aufgelöst und Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Man gewinnt auf diese Weise in quantitativer Ausbeute die Aethyläther der  $\gamma$ -Chlor- resp.  $\gamma$ -Bromisocaprinsäure. Der Verlauf der Reaction wird veranschaulicht durch die Gleichung:



wo X ein Halogenatom bedeuten soll. Dabei ist zu bemerken, dass bisher nur Chlor- und Bromwasserstoff zur Anwendung kamen. Die erhaltenen Aether, welche in Wasser fast unlöslich sind, wurden in bekannter Weise isolirt. Ihre Destillation verläuft unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1867, 651. Bull. de l'Acad. Belg. 24. 44.

<sup>2)</sup> R. Fittig, diese Berichte XVII. 202.

<sup>3)</sup> Basler, diese Berichte XVI. 3004.

Aus dem bromirten Aether wird dadurch viel Bromäthyl abgespalten neben wenig Bromwasserstoff; man erhält das ursprüngliche Lacton fast vollständig zurück.

Der chlorirte Aether verliert dagegen hauptsächlich Chlorwasserstoff. Kocht man denselben mehrere Stunden am Rückflusskühler, so sinkt der Siedepunkt allmählich von  $200^{\circ}$  auf  $172^{\circ}$ . Die Chlorwasserstoffabspaltung ist alsdann beendet und man hat den Aether der Brenzterebinsäure gewonnen.

Unter einem Druck von 12 mm siedet der  $\gamma$ -Chlorisocaproensäureäther ohne Zersetzung bei  $88^{\circ}$ .

Der bromirte Aether wurde seiner leichteren Zersetzlichkeit wegen nicht destillirt, sondern im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann analysirt. Die Chlorbestimmungen sowohl wie die Elementaranalysen ergaben für beide Ester mit der Theorie genau stimmende Zahlen.

Die Halogenatome müssen in diesen Körpern sehr locker gebunden sein, denn beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber scheiden sich bereits in der Kälte reichliche Mengen von Halogensilber ab. Die Analyse ergab, dass diese Zersetzung nach mehrstündigem Erwärmen auf  $100^{\circ}$  eine vollständige ist.

Es wird meine nächste Aufgabe sein, verschiedene andere Lactone und verwandte Körper in der angegebenen Richtung zu untersuchen.

Möglicherweise ist auch diese Reaction ebenso wie die Einführung von Halogenwasserstoffsäuren in den Lactonring nur innerhalb enger Grenzen und nicht bei allen Lactonen ausführbar, denn die Terebinsäure, welche sich von dem Isocaprolacton nur durch Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure unterscheidet, lässt sich nach Angabe von Roser<sup>1)</sup> mit Alkohol und Salzsäure behandeln, ohne dass die Lactonbildung alterirt wird. Auch die Camphansäure<sup>2)</sup>, das Lacton der Oxycamphersäure, verhält sich anders als das Isocaprolacton. Leitet man Salzsäure in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol, so bildet sich Camphansäureäthyläther,  $C_{10}H_{13}O_4 \cdot C_2H_5$ , und nicht der Chlorcamphersäurediäthyläther,  $C_{10}H_{13}ClO_4 \cdot (C_2H_5)_2$ . Dieses Verhalten der Camphansäure ist jedoch demjenigen der Camphersäure durchaus entsprechend.

Malaguti hat gezeigt, dass die Camphersäure mittelst Alkohol und concentrirter Schwefelsäure nicht in den Diäthyläther übergeführt wird, sondern dass die Reaction bei dem sauren Aether stehen bleibt. Ich habe mich davon überzeugt, dass der saure Camphersäureäthyläther auch durch Salzsäure und Alkohol weder in der Kälte noch in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 255.

<sup>2)</sup> Wreden, Ann. Chem. Pharm. 163, 334.

der Wärme vollständig ätherificirt werden kann und dass nur minimale Mengen des neutralen Aethers gebildet werden. Durch ein derartiges Verhalten der Camphersäure wird allerdings verständlich, warum es in der angegebenen Weise nicht gelingt, einen zweiten Aethylrest in die Camphersäure einzuführen; wir können daraus den Schluss ziehen, dass der Diäthyläther einer substituirten Camphersäure nicht leichter gebildet wird als der Diäthyläther der Camphersäure selbst.

Bonn, 4. März 1886.

#### 114. J. U. Nef: Ueber die Chinontetracarbonsäure.

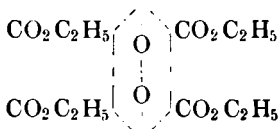
[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. März.)

In zwei früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> habe ich Versuche beschrieben, welche in der Absicht angestellt waren zu Carbonsäuren des Benzoquinons, besonders zu dem Chinon der Pyromellithsäure, zu kommen.

Während die Ueberführung der Dinitrodurylsäure in das entsprechende Chinon der Durylsäure leicht gelingt, ist die Ueberführung der Dinitropyromellithsäure in das entsprechende Chinon mit weit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Behandelt man die Dinitropyromellithsäure oder deren Aethylester unter den verschiedensten Bedingungen mit reducirenden Mitteln, so erhält man niemals die Diamidoverbindung, sondern immer das früher beschriebene Azoderivat, oder, durch heftige Reduction unter Eliminirung des Stickstoffs, die freie Pyromellithsäure.

Dagegen lässt sich aus diesem Azokörper durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure der Aethylester der Chinontetracarbonsäure erhalten, welcher die Formel:



besitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2801, 3496.