

Erhitzen aufgehört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen und das Bromsilber gut mit Aether ausgewaschen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Product wird aufs Neue mit Silber zusammengebracht und erhitzt, bis keine Einwirkung auf das Silber mehr zu bemerken ist. Versäumt man diese wiederholte Behandlung mit Silber, so bleibt leicht etwas Dibrombernsteinsäureester unangegriffen, der theilweise beim Erkalten herauskrystallisirt. Führt man dagegen die Einwirkung des Silbers in der angegebenen Weise vollständig durch, so erhält man reinen Fumarsäureester, der fast bis zum letzten Tropfen zwischen 212—218<sup>0</sup> überdestillirt, und beim Verseifen mit Natronlauge reine Fumarsäure liefert, welcher keine Spur von Bernsteinsäure beigemischt ist.

Die Analyse ergab: 41.21 pCt. C und 3.53 pCt. H

Berechnet für  $C_4H_4O_4$ : 41.38 » » » 3.45 » »

Das Silbersalz gab beim Verbrennen 65.65 pCt. Silber, berechnet 65.45 pCt.

Das Silber wirkt somit auf den Dibrombernsteinsäureester glatt in der Weise ein, dass es demselben die beiden Bromatome entzieht. Eine Complication dieser Einwirkung, wie sie bei den monohalogenirten Fettsäureestern auftritt, ist hier nicht zu beobachten.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

### 326. J. V. Janovsky: Ueber Toluidinmonosulfosäuren.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer im Januarheft (pag. 119) dieser Berichte von mir veröffentlichten Abhandlung, sowie in der im 6. Heft erschienenen, habe ich darauf hingewiesen, dass die aus Azotoluolsulfosäuren, bezw. Azotoluolbromsulfosäuren, durch Abbau erhaltenen Toluidinsulfosäuren identisch sind mit jenen, welche direct durch Sulfürung des Paratoluidins entstehen. Die abweichenden Reactionen, sowie auch die in der Abhandlung von Neville und Winther<sup>1)</sup> hervorgehobenen, theilweise widersprechenden, Angaben früherer Beobachter haben mich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1944 u. ff.

veranlasst, nochmals die Sulfosäuren direct aus dem Paratoluidin und Orthotoluidin darzustellen und die völlig reinen Säuren untereinander zu vergleichen. Es sei mir gestattet, in folgenden Zeilen die Reactionen sowie Krystallformen zu beschreiben, wobei ich von den schon bekannten Thatsachen, die durch gründliche Untersuchungen der Herren Jensen<sup>1)</sup>, Pechmann<sup>2)</sup>, Pagel<sup>3)</sup>, Gerver<sup>4)</sup> u. a. festgestellt worden, nur diejenigen hervorheben will, die von einander abweichen, weil offenbar die Säuren nicht rein waren.

Schon in der ersten Abhandlung (s. oben) habe ich bezweifelt, dass die Orthosulfosäure des Paratoluidins,  $\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ , die von E. Sell, H. L. Buff, Beilstein, Malytsheff, Jensen, Neville und Winther und schliesslich Herzfeld dargestellt wurde, in Rhomboëdern krystallisirt. Das optische Verhalten, welches ich mit dem Polarisationsmikroskope beobachtete, deutete auf zweiaxige Systeme. Es gelang mir, schöne Krystalle zu erzielen, die freilich sehr flächenarm sind, und habe ich dieselben Hrn. Hofrath V. v. Zepharovich übersendet, der die Liebenswürdigkeit hatte, sowohl diese Krystalle, wie auch die der Orthotoluidinmetasulfosäure einer genauen Messung zu unterziehen. Die Krystalle erwiesen sich als asymmetrisch (triklin) einer Combination von

$$\text{OP}(c) \cdot \infty \text{P}(p) \quad a : b : c = 1.2424 : 1 : s \\ p : c = 85^\circ 37' \quad p : p'' = 101^\circ 55' \quad \beta(ac) = 83^\circ 1'$$

Wegen Flächenarmuth konnte  $c$  nicht genau bestimmt werden. Die Krystalle der Paratoluidinmetasulfosäure (letztere erhalten von Pechmann, Neville und Winther) konnten nicht gemessen werden, da ich diese Säure immer nur in dünnen Nadeln erhielt; das optische Verhalten derselben weist auf das rhombische System hin.

Die Orthotoluidinsulfosäure (erhalten von Gerver<sup>5)</sup>, Neville und Winther) krystallisirt in grossen, prismatischen, brillant glänzenden Krystallen, die monosymmetrisch (monoklin) sind.

V. v. Zepharovich bestimmte die Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0.8889 : 1 : 0.6476 \quad \beta = (ac) = 84^\circ 29'$$

Die Formen sind:

$$\text{OP}(c) \cdot \infty \text{P}(p) \cdot - \text{P}(o) \\ p : c = 85^\circ 29' \quad p : p'' = 83^\circ \quad o : c = 42^\circ 12'$$

1) Ann. Chem. Pharm. **172**, 230.

2) Ann. Chem. Pharm. **173**, 195.

3) Ann. Chem. Pharm. **176**, 291.

4) Ann. Chem. Pharm. **169**, 375.

5) Ann. Chem. Pharm. **169**, 375.

Was die Reactionen anbelangt, sind in den oben citirten Abhandlungen nur die Oxydationserscheinungen genauer bestimmt; als besonders charakteristisch geben die Herren Pechmann<sup>1)</sup> (für die Paratoluidinmetasulfosäure) und Herzfeld<sup>2)</sup> (für die Paratoluidinorthosulfosäure) die Färbungen an, welche beim Behandeln der wässerigen Lösungen obengenannter Säuren mit Ferrichlorid entstehen. Wie ich schon in einer früher citirten Abhandlung bemerkte, tritt bei völlig reinen Säuren diese Reaction erst beim Erwärmen ein. Ich habe nun das Verhalten der Säuren gegen Reagenzien, nachdem ich dieselben völlig rein dargestellt, untersucht und in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt, welche es ermöglicht, leicht die Säuren, die ja beim Abbau aller Azotoluolsulfosäuren und auf vielen anderen Wegen erhalten werden, zu unterscheiden.

Sämmtliche Säuren sind in reinem Zustande (aus Salzen abgetrennt) farblos.

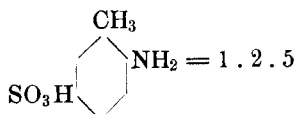
Reagenz	Paratoluidin-		Orthotoluidin- Metasulfosäure 1.2—5
	Orthosulfosäure 1.2—4	Metasulfosäure 1—3—4	
Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	kalt ungeändert, warm blaustichiges Bourdeaux	weingelb, roth-gelbstichig	grüngelb, Oliv, schwarz-violett
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	roth	roth	Oliv, dann braun-violett
Bromwasser	ungeändert	weisse Fällung	keine Fällung, färbt blass violett
AgNO <sub>3</sub>	reducirt zu einem hellen Spiegel	reducirt zu einem dunklen Spiegel	reducirt nicht
AuCl <sub>3</sub>	glänzende Gold- flimmer, Flüssigkeit roth	glänzende Gold- flimmer, Flüssigkeit roth	Goldflimmer, färbt sich oliv

Charakteristisch ist noch folgende Reaction: setzt man zur kalten Lösung der Säuren eine Spur Bleisuperoxyd (ohne Schwefelsäure), so verfärbt sich die Paratoluidinorthosulfosäure gelbroth, die Paratoluidinmetasulfosäure weinroth, die Orthotoluidinsulfosäure färbt rosa, die Lösung geht dann in violett-blau-grün (Chromgrün), bei mehr Bleisuperoxyd endlich in schwarz-violett über. Die letztere Säure entwickelt auch mit Oxydationsmitteln Chinon, während die ersteren, also die Paratoluidinsulfosäuren, es nicht thun.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 198.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 909 und Jensen, Ann. Chem. Pharm. 172.

Es bestätigt diese Chinonbildung, welche bekanntlich bei der Sulfanilsäure auch leicht auftritt, die von Neville und Winther<sup>1)</sup> aufgestellte Formel:



da das entwickelte Chinon Toluchinon ist, somit die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe die Stellung 1—4 einnimmt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, 23. Mai.

### 327. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure entsteht neben Lävulose ein Product, welches mit Phenylhydrazin schon in der Kälte eine schwer lösliche Verbindung liefert; die letztere besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ <sup>2)</sup> und ist also isomer mit dem Dextrosephenylhydrazon. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die Verbindung das Phenylhydrazon eines neuen Zuckers ist, welcher sich auf's engste an die Dextrose und Lävulose anschliesst. Derselbe kann aus der Hydrazinverbindung durch Spaltung mit Säuren leicht gewonnen werden. Er reducirt die Fehling'sche Lösung, gährt mit Hefe, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, liefert mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung wieder das schwer lösliche Hydrazon, verwandelt sich beim längeren Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in das Osazon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$  und wird endlich durch Natriumamalgam leicht wieder zu Mannit reducirt. Nach den Analysen des Hydrazons und Osazons besitzt er die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Wir nennen die neue Zuckerart Mannose. Sie bildet einen Bestandtheil der sogenannten Mannitose von Gorup-Besanez, welche nach der Beobachtung von Dafert ein Gemenge von Lävulose mit anderen reducirenden Producten ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1946.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte XX, 832.