

Bei Erörterung der Frage, ob die Pilzcellulose eine mit dem Chitin identische Substanz einschliesst, dürfte dieser Umstand zu berücksichtigen sein. Es sei noch erwähnt, dass die von mir zur Darstellung des salzsauren Glucosamins benutzten Pilzcellulosepräparate nach dem Verfahren von Hoffmeister und Fr. Schulze dargestellt waren.

651. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der halogenisirten Amine.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel.]

Die Zahl der am Kohlenstoff monohalogenisirten, gesättigten, primären Amine der Fettreihe ist noch sehr beschränkt: man kennt bisher nur das β -Jod-¹⁾, β -Brom-²⁾ und β -Chloräthylamin³⁾, β -Brom-⁴⁾, γ -Brom-⁵⁾ und γ -Chlorpropylamin⁵⁾, δ -Chlorbutylamin⁶⁾, sowie ε -Chlor-⁷⁾ resp. ε -Bromamylamin⁸⁾ und schliesslich zwei Chlorhexylamine: das Hydrochlormethylbutallylcarbinamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$ ⁹⁾ und β -Methyl- ε -chloramylamin¹⁰⁾.

Der Versuch, derartige Körper durch Einwirkung von Halogen auf Salze oder Säurederivate der primären Basen direct zu erzeugen, hat bis jetzt nicht zum Ziel geführt; die genannten Halogenverbindungen sind vielmehr auf anderen Wegen bereitet worden, nämlich theils

1. aus Alkylenbromiden mittels der Phtalimidkaliummethode, z. B.: $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ aus $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ und $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$; theils

2. aus ungesättigten Aminen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff: z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ aus $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$; theils

3. aus phenoxylierten Aminen durch Spaltung mit Halogenwasserstoffsäuren, z. B.: $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 21, 1055. ²⁾ Diese Berichte 21, 567, 1054.

³⁾ Diese Berichte 21, 573; Seitz, diese Berichte 24, 2626.

⁴⁾ S. Gabriel und Weiner, diese Berichte 21, 2675; Elfeldt, diese Berichte 24, 3220.

⁵⁾ S. Gabriel und Weiner, loc. cit.

⁶⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 3232. ⁷⁾ Diese Berichte 25, 421.

⁸⁾ Blank, diese Berichte 25, 3047.

⁹⁾ Merling, Ann. d. Chem. 264, 327 (diese Berichte 24, Ref. 753).

¹⁰⁾ Funk, diese Berichte 26, 2573.

Da sich die halogenisirten Basen durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen, so sollten Versuche angestellt werden, neue Glieder dieser Körperklasse zu gewinnen. Dabei handelte es sich zunächst um geeignete Darstellungsverfahren. Ueber die drei bisher angewandten Methoden ist nämlich Folgendes zu bemerken:

Das erstgenannte ist nur verwendbar, wenn Alkylenhalogenide der allgemeinen Formel $X(CH_2)_nX$ vorliegen, da nach Günther's Versuchen ¹⁾ das Phtalimidkalium auf Alkylenbromide, in welchen nicht beide Halogenatome primär gebunden sind, nicht einwirkt; die höheren Glieder der Reihe $X(CH_2)_nX$, in welchen n grösser als 3, sind aber zur Zeit nur sehr schwer zugänglich.

Die zweite Methode ist gleichfalls nicht bequem zu verwerthen, da die Homologen des Allylamins schwer zugänglich sind.

Die dritte Methode dagegen, welche von den phenoxylierten Aminen ausgeht, die z. B. durch Reduction der phenoxylierten Nitrile gewonnen werden [wie $C_6H_5O(CH_2)_4NH_2$ aus $C_6H_5O(CH_2)_3CN$], schien allgemeiner Anwendung fähig, da sich phenoxylierte Nitrile ziemlich leicht aus halogenisirten Fettsäuren bereiten lassen; man durfte ferner voraussetzen, dass auch äthoxylierte Nitrile resp. Amine ähnlich den phenoxylierten reagiren würden, und dass sich endlich hydroxylierte Amine unter dem Einflusse von Halogenwasserstoff ebenfalls in halogenisirte Amine überführen lassen würden.

Mit der Ausführung derartiger Untersuchungen haben sich die Herren A. Luchmann, S. Bookman und M. Kahan im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Hr. Luchmann hat gefunden, dass die aus den α -Halogenfettsäuren ziemlich leicht gewinnbaren α -Phenoxy-nitrile, $XCH(OC_6H_5)CN$, sich im Gegensatz zum γ -Phenoxybutyronitril und δ -Phenoxyvaleronitril durch Alkohol und Natrium nicht zu den entsprechenden β -Phenoxyaminen, $RCH(OC_6H_5)CH_2NH_2$, reduciren lassen, sondern unter Abspaltung von Ammoniak zerfallen; dagegen konnte er ein γ -äthoxyliertes Nitril, das längst bekannte Allylcyanidalkoholat, $CH_3 \cdot CH(O C_2 H_5) CH_2 CN$, leicht zum

γ -Aethoxybutylamin, $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH_2NH_2$, reduciren und dann durch Salzsäure in

γ -Chlorbutylamin, $CH_3CHClCH_2CH_2NH_2$, verwandeln.

Hr. S. Bookman hat dasselbe γ -Aethoxybutylamin statt des erwarteten δ -Aethoxybutylamins, $C_2H_5O(CH_2)_4NH_2$, erhalten, als

¹⁾ Diese Berichte 24, 3105.

er γ -Chlorbutyronitril, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$, in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirte: die Reaction verläuft offenbar so, dass intermediär zunächst HCl abgespalten und Allylcyanid (bezw. Crotonsäurenitril) gebildet wird, welches alsdann die Elemente des Aethylalkohols fixirt unter Bildung von Allylcyanidalkoholat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$; letzteres fällt alsdann, wie Luchmann gezeigt hat, der Reduction zu γ -Aethoxybutylamin anheim: eine derartige Bildung des Allylcyanidalkoholats hat nichts Auffälliges, wenn man bedenkt, dass seine Entstehung aus Allylchlorid und alkoholischem Kali auf einem ähnlichen Vorgang beruht.

Hr. Bookman hat sodann das β -Aethoxybutylamin,



aus Lieben's Aethylchloräther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$, und Ammoniak bereitet und durch Erhitzen mit Halogenwasserstoff in

β -Chlor- resp. β -Brombutylamin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHXCH}_2\text{NH}_2$, übergeführt.

Von Hrn. Kahan endlich ist ein

γ -Chlor- und γ -Bromhexylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHX} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, aus dem Diacetonalkamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$, durch Erhitzen mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren dargestellt worden.

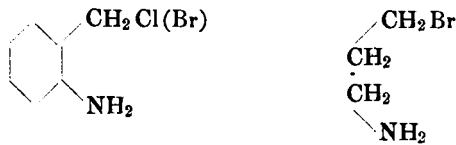
Alle diese neuen halogenisirten Amine stellen sich in ihrem Verhalten den früher beschriebenen β - resp. γ -halogenisirten Aminen zur Seite: die genannten Herren werden die Einzelheiten ihrer Untersuchungen demnächst in diesen Berichten mittheilen.

Während die im Vorgehenden erwähnten halogenisirten Amine ausschliesslich der Fettreihe angehören, bilden aromatische Basen, welche das Halogen in einer aliphatischen gesättigten Seitenkette enthalten, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Eine Verbindung dieser Art, das ω -Chlor-*o*-xylylamin, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, ist bereits von H. Strassmann¹⁾ vor einigen Jahren dargestellt, aber nicht weiter bearbeitet worden, da sie nur schwer zugänglich ist.

Die einfachsten aromatischen, in der Seitenkette halogenisirten Amine werden sich von den drei Toluidinen ableiten; wir haben unsere Versuche zunächst auf die Gewinnung des betreffenden Orthotoluidinderivats gerichtet, weil zu erwarten war, dass es, wie ein Blick auf die folgenden Formeln zeigt:

¹⁾ Diese Berichte 21, 580.



als γ -halogenisiertes Amin die Reactionen des γ -Brompropylamins zeigen würde.

Darstellung von *o*-Amidobenzylchlorid und -bromid
(ω -Chlor- und ω -Brom-*o*-toluidin).

Wenn es sich um die Gewinnung eines aromatischenamins handelt, liegt es nahe, von dem entsprechenden Nitrokörper, also im vorliegenden Falle vom *o*-Nitrobenzylchlorid (resp. -bromid), auszugehen. Allerdings liess sich nicht erwarten, lediglich durch Reduction des letzteren zum gewünschten halogenisirten Amin zu gelangen, da bereits Lellmann und Stickle¹⁾ gezeigt haben, dass eine Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zu einer chlorfreien Base, dem sogenannten Benzylimid, (C₇H₇N)_x, führt.

Wir haben deshalb zur Erreichung unseres Zieles folgenden Umweg eingeschlagen:

o-Nitrobenzylchlorid²⁾ wurde nach der vortrefflichen Vorschrift von Söderbaum und Widman³⁾ durch Kochen mit Potaschelösung in *o*-Nitrobenzylalkohol umgewandelt und das Product durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Aus dem Nitroalkohol bereiten wir den *o*-Amidobenzylalkohol nach dem Verfahren von Friedländer und Henriques⁴⁾, wandten aber nicht Zinkstaub, sondern Zinkblechstreifen an, weil sich unter diesen Umständen eine Ueberhitzung leichter vermeiden lässt, und man nicht gezwungen ist, die Flüssigkeit beständig durchzuschütteln. Folgende Mengenverhältnisse erwiesen sich als zweckmässig:

60 g *o*-Nitrobenzylalkohol wurden in einem Kolben mit 240 ccm warmem Alkohol gelöst, mit 320 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 versetzt, dann mit Leitungswasser gekühlt und schliesslich, während man das Kühlwasser beständig über den Kolben strömen liess, mit 120 g langen Zinkblechstreifen (4 Portionen von je 30 g in etwa halbstündigen Zwischenräumen) versetzt. Die nach etwa 4 Stunden vom ungelösten Zink abgegossene, farblose Flüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, event. filtrirt, mit Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte 19, 1604.

²⁾ Für die Zusendung einer grösseren Menge *o*-Nitrobenzylchlorid bin ich Hrn. Prof. Dr. Laubenheimer zu bestem Dank verpflichtet. Gabriel.

³⁾ Diese Berichte 25, 3290. ⁴⁾ Diese Berichte 15, 2109.

(etwa 1200 ccm) übersättigt und dann zweimal mit Aether¹⁾ extrahirt, welcher beim Verdunsten etwa 40 g rohen *o*-Amidobenzylalkohol hinterliess.

Das Product muss für die folgenden Umsetzungen noch einmal durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Es wurde nun versucht, für das Hydroxyl des Amidobenzylalkohols Halogen wieder einzuführen.

I. o-Amidobenzylalkohol und Bromwasserstoff.

Löst man den Alkohol in etwa 6 Th. Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.47 auf, so scheiden sich aus der Flüssigkeit sehr bald wohlausgebildete, durchsichtige Rhomben aus, welche offenbar nichts anderes als das Bromhydrat des Amidoalkohols darstellen. Erhitzt man aber das Ganze im Rohr auf 100°, so setzt sich aus der Lösung ein zähes gelbes Harz ab, welches nicht weiter untersucht wurde.

Anders verliefen die Versuche mit rauchender Bromwasserstoffsäure: man übergiesst 15 g Amidobenzylalkohol in einem Rohr mit etwa 40 ccm der rauchenden Säure, wobei vorübergehend eine klare Lösung entsteht, aus der sich bald Krystalle abscheiden; das Rohr wird nun geschlossen und 1 Stunde auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt hat sich jetzt in einen festen Kuchen weisser, glänzender Blättchen verwandelt, den man aus dem Rohr zieht, im Mörser zu einem Brei zerdrückt und auf Thonteller streicht. Nach 24 Stunden wurde der für die Analyse bestimmte Antheil mehrere Tage hindurch bis zur Gewichtsconstanz über Kalk und Schwefelsäure, die für weitere Verarbeitung bestimmte Hauptmenge dagegen auf dem Wasserbade getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g.

Die Analysen der Substanz:

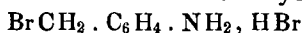
Ber. für $C_7H_9NBr_2$

Procente: C 31.5, H 3.4, Br 59.9.

Gef. » » 31.7, » 3.7, » 59.8.

lassen erkennen, dass das erwartete

Bromhydrat des *o*-Amidobenzylbromids,



vorliegt. Das Salz löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und zeigt im übrigen dieselben Eigenschaften, wie die nachstehend beschriebene Chlorverbindung.

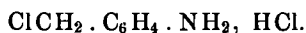
II. Amidobenzylalkohol und Salzsäure.

Eine Lösung von reinem Amidoalkohol (5 g) in rauchender Salzsäure (25 ccm) von der Dichte 1.19 erstarrt im Rohr bei 100° nach

¹⁾ Paal und Laudenheim, diese Berichte 25, 2968.

wenigen Minuten zu einer farblosen, aus Krystallschuppen bestehenden Masse: war der Alkohol nicht völlig rein, so beobachtet man entweder gar keine oder nur eine undeutlich krystallinische Abscheidung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Verweilen bei 100° wird das Rohr geöffnet, die Masse einige Stunden lang auf Thon und dann über Kalk und Schwefelsäure getrocknet (ca. 5.5 g). Sie besteht aus dem

Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylchlorids,



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NCl}_2$.

Procente: C 47.2, H 5.1, Br 39.9.

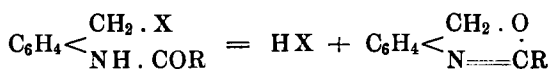
Gef. » » 47.0, » 5.3, » 39.9.

Das Salz löst sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

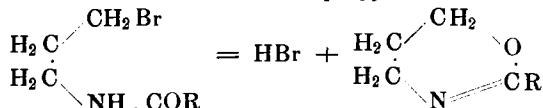
Weder aus diesem Salz noch aus dem oben genannten Bromhydrat haben sich bisher weder die freien halogenisirten Basen noch irgend ein anderes Salz derselben bereiten lassen.

Fügt man nämlich zu einer Lösung der genannten Salze fixes Alkali oder Ammoniak, so scheidet sich sofort eine farblose, amorphe, flockige Fällung aus, welche beim Erwärmen der Flüssigkeit etwas körniger wird und durch Kochen in ein bräunliches Harz übergeht; das Product ist eine Base; sie giebt, in Wasser aufgeschlämmt, durch Zusatz kleiner Mengen Salzsäure eine farblose Lösung, aus welcher sich durch mehr Salzsäure eine amorphe Fällung abscheidet, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in Lösung geht; die bei 70° getrocknete Base stellt ein schwach bräunliches amorphes Pulver dar, löst sich in Eisessig und Chloroform und ist halogenfrei. Sie stimmt also in ihren Eigenschaften mit dem *o*-Benzylidenimid $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_x$ überein; eine Analyse der amorphen und daher nicht genauer zu charakterisirenden Substanz stimmte annähernd auf die obige Formel (berechnet C=80.0, H=6.7, N=13.3; gefunden C=77.7, H=6.9, N=12.8).

Durch diese Neigung, beim Ausscheiden aus seinen Salzen sofort in eine halogenfreie Verbindung überzugehen, unterscheidet sich das *o*-Amidobenzylchlorid resp. -bromid von dem ebenfalls in γ -Stellung halogenisirten Propylamin $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: während letzteres daher in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit mittels Säurechloriden acylyrt, z. B. in die Benzoylverbindung $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{NHCO C}_6\text{H}_5$ verwandelt werden kann, ist das gleiche Verfahren bei dem *o*-Amidobenzylhalogeniden also nicht anwendbar. Die Ueberführung in solche Acidylverbindungen erschien aber wünschenswerth, weil man hoffen durfte, dass sie sich nach der Gleichung:



in Phenpentoxazole¹⁾ verwandeln lassen würden in ähnlicher Weise, wie die Säurederivate des Brompropylamins nach dem Schema:



in Pentoxazoline übergehen.

Die gewünschten Basen konnten jedoch auf einem anderen Wege erhalten werden, der im Folgenden beschrieben wird.

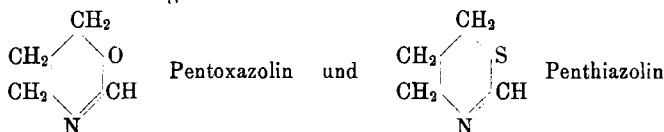
1. *o-Amidobenzylbromid-Bromhydrat und Essigsäureanhydrid.*

Man erwärmt 15 g des Bromids mit 30 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade etwa 10 Minuten lang und lässt die klare Lösung vor Feuchtigkeit geschützt erkalten, worauf sich ein farbloses, aus krystallinischen Kügelchen bestehendes Pulver (ca. 6 g) abscheidet: der Körper wird abfiltrirt, mit Essigsäureanhydrid ausgewaschen, auf Thon und schliesslich bei 100° getrocknet; er schmilzt bei 170 bis 172°, löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol und zeigt einen zunächst säuerlichen, später brennenden Geschmack. Er besitzt die Formel C₉H₁₀NOBr.

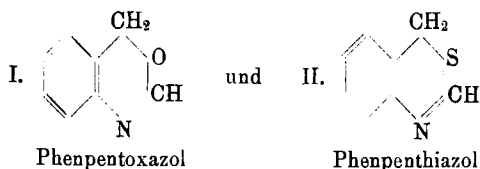
Analyse: Ber. für C₉H₁₀NOBr.

Procente:	C 47.4,	H 4.4,	Br 35.1,
Gef.	» 47.0,	» 4.8,	» 35.4,

¹⁾ Unter Anlehnung an die früher (diese Berichte 24, 3213 und 26, 1077) gewählten Bezeichnungen:



nennen wir



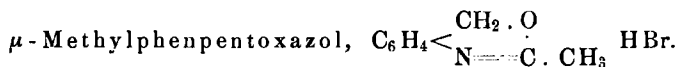
C. Paal (diese Berichte 25, 2965, 2979; 27, 1866, 2419, 2427) benutzt für die letzteren Körper die allerdings kürzeren Namen Cumazon und Cumothiazon, wogegen zu erinnern ist, dass O. Widman, der Entdecker der Cumazonsäure, unter Cumazon die Dimethylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \\ \text{N} = \text{CH} \end{array} \right.$ versteht (diese Berichte 16, 2534).

Nach Widman's Nomenclaturvorschlägen sind die Körper I und II Phenmazoxin und Phenmazthin oder Phen-(1.3)-azoxin und Phen-(1.3)-azthin (Journ. für prakt. Chem. 38, 197 — 198, 45, 212) zu benennen.

ist also gemäss der Gleichung:



entstanden. Der Körper ist nicht etwa, wie man nach der Formel vermuthen könnte, ein Acetylamidobenzylbromid, $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2Br$, sondern stellt, wie seine Leichtlöslichkeit in Wasser und das weiterhin beschriebene Verhalten schliessen lassen, eine salzartige Verbindung dar, nämlich bromwasserstoffsäures



Uebergiesst man das Salz mit Kalilauge, so hebt sich ein farbloses Oel an die Oberfläche, welches beim Erwärmen den unverkennbaren stechenden Geruch und brennenden Geschmack der Oxazoline und Pentoxaline zeigt, sich beim Kochen der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und alsdann das Destillat mit feinen Oeltröpfchen erfüllt; der weitaus grösste Theil der Base verwandelt sich jedoch bei solcher Behandlung in harzige oder nicht flüchtige Producte, und auch der verflüchtigte Antheil erleidet eine ähnliche Wandlung, wenn man das Destillat über Nacht stehen lässt oder nochmals mit Dampf destillirt.

Das mit Kali frisch abgeschiedene Methylphenpentoxazol wird mit Aether ausgezogen und bleibt nach dem Verdunsten der getrockneten Aetherschicht als schwach gelbliches Oel zurück; kocht man das Oel mit Wasser, so verwandelt es sich, während ein kleiner Theil mit dem Dampf entweicht, grösstentheils in eine gelbe, zähe Harzmasse; unterwirft man es der Destillation, so destillirt es gegen 230° als gelbliches Oel (A), während der grösste Theil als zähe, braune Masse im Destillirkölbchen verbleibt und gleichzeitig der Geruch nach Essigsäure auftritt.

Aus der leichten Zersetzlichkeit des Methylphenpentoxazols lässt sich verstehen, weshalb die früheren Versuche von Söderbaum und Widman (diese Berichte 22, 1665) und von Paal und Bodewig (diese Berichte 25, 2965), derartige Körper durch Wasserspaltung aus den Amidobenzylestern $NH_2C_6H_4CH_2O \cdot COR$ zu gewinnen, gescheitert sind.

Das destillirte Oel (A) kann beim Erhitzen auf dem Uhrglase nicht völlig unzersetzt verflüchtigt werden; dass es jedenfalls unverändertes Methylphenpentoxazol enthält, zeigt folgender Versuch:

Eine ätherische Lösung sowohl des destillirten wie des nicht destillirten Oeles gab auf Zusatz einer Lösung von Pikrinsäure in absolutem, mit einigen Tropfen Alkohol¹⁾ versetztem Aether ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzpunkt

¹⁾ In absolutem Aether ist Pikrinsäure nur spurenweise löslich.

146 — 149⁰, welches sich als Methylphenpentoxazol-Pikrat $C_9H_9NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ erwies:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_8$.

Procente: C 47.9, H 3.2, N 14.9.

Gef. » » 48.1, » 3.6, » 14.8.

Dasselbe Pikrat wird erhalten, wenn man das Bromhydrat in kaltem Wasser löst und sofort mit Natriumpikratlösung versetzt.

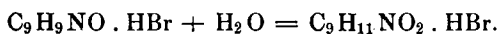
Bleibt eine wässrige Lösung des Methylphenpentoxazolbromhydrates dagegen über Nacht stehen, so hat die Base eine Umbildung erfahren: die Flüssigkeit zeigt jetzt nicht mehr einen beissenden, sondern einen salzigen Geschmack und giebt mit Kali eine zwar ölige, aber geruchlose, nicht flüchtige Base. Um die neue Verbindung zu isoliren, wurde die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet; es hinterblieb ein syrupöses, entweder freiwillig oder beim Reiben krystallinisch erstarrendes Bromhydrat, welches sich in wenig Alkohol löste; die Lösung versetzte man vorsichtig so lange mit trockenem Aether, als noch eine beim Schütteln zu zähen Schlieren sich vereinigende Abscheidung ausfiel, dann wurde die klare Lösung abgegossen und abermals Aether zugefügt, bis die jedesmal entstehende Trübung sich zu mikroskopischen, meist zu Drusen vereinten Blättchen verdichtete. Letztere wurden über Schwefelsäure getrocknet; sie lösten sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, verbreiteten, wenn man sie auf 100⁰ erhitze, Geruch nach Essigsäure und waren alsdann nicht mehr völlig wasserlöslich. Das neue Salz war einer Brombestimmung zufolge:

ber. für $C_9H_{11}NO_2 \cdot HBr$

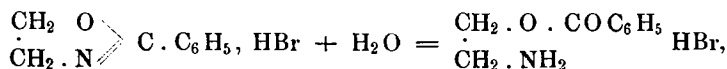
Procente: Br 32.52

Gef. » » 32.04

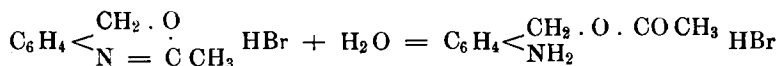
durch Aufnahme von Wasser aus dem Methylphenpentoxazolbromhydrat entstanden:



Da nun nach früheren Beobachtungen eine Aufnahme von Wasser bei den Salzen der Oxazoline stets so erfolgt, dass ein amidirter Säureester sich bildet, z. B.



so sollte sich im vorliegenden Falle die Reaction wie folgt vollzogen haben:



d. h. das Bromhydrat des von Söderbaum und Widman¹⁾ entdeckten *o*-Amidobenzylacetats entstanden sein. Das ist in der That der Fall: als nämlich einerseits eine salzsaure Lösung des nach diesen Forschern

¹⁾ Diese Berichte 22, 1667, vgl. auch Paal und Bodewig, ebend. 25, 2964.

dargestellten *o*-Amidobenzylacetats, andererseits eine Lösung der obigen Bromhydrates $C_9H_{11}NO_2HBr$ mit Natriumpikratlösung ersetzt wurde, schied sich in beiden Fällen ein Pikrat von gleichem Aussehen (schiefabgeschnittene, kurze Prismen) und vom gleichen Schmelzpunkt ($99^{\circ}5$ resp. 99°) ab; durch die Analyse erwies es sich als das Pikrat des *o*-Amidobenzylacetats $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_3O$, $C_6H_3N_3O_7$:

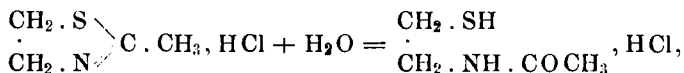
Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_7$.

Procente: C 45.7, H 3.6.

Gef. » » 46.0, » 4.1.

Hiernach theilt also das Methylphenpentoxazolsalz mit den Salzen der Oxazoline und Pentoxazoline die Neigung, unter Wasseraufnahme in Salze von Amidoalkylestern überzugehen.

In der Reihe der entsprechenden Schwefelbasen zeigt bekanntlich das Methylthiazolin beim Eindampfen seiner salzsauren Lösung eine analoge Umbildung¹⁾:



während das Methylpentthiazolin²⁾, $(CH_2)_3 \begin{array}{l} S \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array} \cdot C \cdot CH_3$, unter diesen Bedingungen beständig ist. Es war jetzt zu entscheiden, ob die dem Methylphenpentoxazol entsprechende Schwefelbase, das Methylphenpentthiazol, sich dem Methylthiazolin oder dem Methylpentthiazolin an die Seite stellen würde.

Zur Darstellung des noch unbekanntenen Methylphenpentthiazols eignen sich folgende Verfahren:

Methylphenpentoxazolbromhydrat und *Phosphorpentasulfid*

werden in gleichen Gewichtsmengen innig verrieben und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade, dann etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130 bis 140° erhitzt. Das Gemenge schäumt zunächst auf und verwandelt sich bald in eine braune, glasige Masse; man erwärmt sie mit Kalilauge, bis sie sich von den Wandungen losgelöst hat, und treibt Dampf durch die Flüssigkeit, solange mit den Dämpfen Oeltropfen übergehen. Letztere erstarren sehr bald zu einer Krystallmasse; diese siedet unter geringer Zersetzung bei $265 - 267^{\circ}$ [771 mm], löst sich leicht in Essigester, Chloroform, Alkohol und Aether und scheidet sich aus Ligroïn nach starkem Abkühlen in kurzen, derben, gelblichen Säulen ab, welche bei ca. 40° sintern und bei $45 - 46^{\circ}$ schmelzen und diphenyl-

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 24, 1118.

²⁾ Pinkus, diese Berichte 26, 1083.

ähnlich riechen. Die Ausbeute beträgt etwa 2.5 g aus 6 g Bromhydrat. Die neue Verbindung löst sich leicht in Säuren und ist das gesuchte



Analyse: Ber. für C_9H_9NS .

Procente: C 66.3, H 5.5, S 19.6.
Gef. » » 66.2, » 5.7, » 20.2.

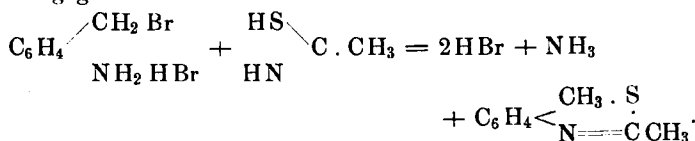
Andere Darstellungsweisen des Methylphenpenthiazols.

1. Die Base kann aus dem *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat (10 g) gewonnen werden, wenn man es mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Anhydrid im Vacuum bei 100° abdestillirt, den Rückstand mit 10 g Phosphorpentasulfid erst $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° , dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt und nun aus der braunen, glasigen Masse nach Zusatz von Kalilauge die Methylbase (3.9 g) mit Dampf abbläst.

2. Dieselbe Base lässt sich ferner etwas bequemer direct aus dem *o*-Amidobenzylalkohol bereiten: 6 g des letzteren werden in einem geräumigen Fractionirkolben mit 12 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann vom überschüssigen Anhydrid durch Destillation im Vacuum bei 100° befreit; zu dem im Kolben verbliebenen Rückstand, welcher im Wesentlichen aus dem von Söderbaum und Widman¹⁾ beschriebenen Diacetyl-*o*-amidobenzylalkohol, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2O \cdot C_2H_3O$, (Schmp. 91°) besteht, werden 3 g gepulvertes Phosphorpentasulfid geschüttet und nun das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis unter Aufschäumen ein braunes, sprödes Glas entstanden ist. Das Product wird ebenso, wie oben beschrieben, mit Kalilauge und Wasserdampf behandelt; die Ausbeute beträgt etwa 1.5 g Methylphenpenthiazol.

3. Aus Acetamido-*o*-benzylalkohol, $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$, vom Schmp. 114° , und Schwefelphosphor erhält man dagegen nur Spuren der Schwefelbase.

4. 0.7 g Amidobenzylchloridchlorhydrat und 0.3 g Thiacetamid wurden innig gemischt, 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, dann mit Kalilauge übersättigt und im Dampfstrom destillirt; es ging Methylphenpenthiazol (0.5 g) über, welches sich gemäss folgender Gleichung gebildet hatte:



Eine weitere Bildungsweise der Base ist unten (S. 3521) beschrieben.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1667.

Salze des Methylphenpentiazols.

Das Methylphenpentiazol liefert schön krystallisirte Salze; so scheidet sich das Chloroplatinat, $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, aus warmen Lösungen in orangegelben Nadelbüscheln ab, welche nach dem Trocknen bei 100° enthielten:

26.3 pCt. Pt; ber. f. $C_{18}H_{20}N_2S_2PtCl_6$: 26.4 pCt. Pt.

Das Bichromat, $(C_9H_9NS)_2H_2Cr_2O_7$, krystallisirt in glänzenden, flachen, rothgelben Nadeln und hinterliess, über Schwefelsäure getrocknet, beim Verglühen

27.9 pCt. Cr_2O_3 ; ber. 27.9 pCt. Cr_2O_3 .

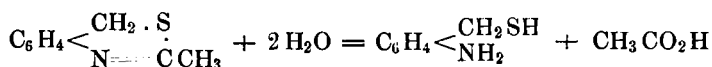
Das Pikrat, $C_9H_9NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt aus heisser Lösung in glänzenden Schuppen, schwärzt sich gegen 170° und schmilzt bei 178° :

Für $C_{15}H_{12}N_4SO_7$ ber.: 14.3; gef. 14.7 pCt. N.

Das Methylphenpentiazol wird beim Eindampfen seiner Lösung in Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure nicht zersetzt, verhält sich also analog den Methylpentiazolin. Es wurde nunmehr die

Spaltung des Methylphenpentiazols mit Salzsäure.

bei erhöhter Temperatur vorgenommen in der Erwartung, nach der Gleichung:



o-Amidobenzylmercaptan zu erhalten.

Zu dem Ende erhitzte man eine Lösung von 3 g Schwefelbase in 12 ccm rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) 2 Stunden lang auf 180° : Beim Oeffnen des Rohres entwich reichlich Schwefelwasserstoff, und aus dem flüssigen Rohrinhalt schied sich beim Abkühlen und Reiben ein farbloses Krystallpulver (ca. 2.5 g) ab. Letzteres ist ein in kaltem Wasser nur mässig lösliches Chlorhydrat; nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es mit Kali zersetzt und die abgeschiedene Base mit Aether ausgezogen, welcher sie beim Verdunsten als gelbliches, radialfaserig erstarrendes Oel hinterliess. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz die Base bei $79-81^\circ$ und lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}N_2S$.

Procente: C 68.9, H 6.4, N 11.5, S 13.1.

Gef. » » 68.8, » 6.8, » 11.3, » 13.3.

Der Körper zeigt also die Zusammensetzung des

o-Amidobenzylsulfids, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, welches sich aus 2 Mol. des erwarteten *o*-Amidobenzylmercaptans, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$, durch Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff, der ja thatsächlich beobachtet worden war, gebildet haben konnte.

Das *o*-Amidobenzylsulfid ist bereits von Jahoda¹⁾ beschrieben worden, der jedoch den Schmelzpunkt zu 70°, also ca. 10° niedriger angiebt. Wir haben deshalb die Verbindung nach seinem Verfahren aus *o*-Nitrobenzylchlorid hergestellt, mit dem Unterschiede, dass wir die Reduction des Nitrobenzylsulfids nicht mit Zinn, sondern mit Zink und Salzsäure folgendermaassen vornahmen.

12 g *o*-Nitrobenzylsulfid (welches sich in Krystallen abscheidet, wenn man durch eine heisse Lösung von 20 g *o*-Nitrobenzylchlorid in 120 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm starkem Ammoniak etwa 1/2 Stunde lang Schwefelwasserstoff leitet) wurde in 120 ccm heissem, absolutem Alkohol aufgeschlämmt, mit 30 ccm rauchender Salzsäure und dann mit Zinkschnitzeln versetzt; als die Wasserstoffentwicklung erlahmte, wurden noch 1—2 mal je 30 ccm Salzsäure hinzugefügt, bis alles Sulfid in Lösung gegangen war. Nun goss man die Flüssigkeit vom Zink ab und befreite sie auf dem Wasserbade vom Alkohol, worauf sie beim Stehen über Nacht zu einem farblosen Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kali übersättigt und mit Aether ausgezogen. Die aus dem Aether gewonnene Base schießt aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen an; sie ist *o*-Amidobenzylsulfid (ber. f. C₁₄H₁₆N₂S: S = 13.3; gef. 13.1 pCt.), schmilzt aber nicht bei 70°, wie Jahoda angiebt, sondern bei 81—82°. Die Base ist also zweifellos mit der weiter oben beschriebenen, aus dem Methylphenpenthiazol stammenden (Schmp. 79—81°) identisch: hierfür spricht ferner ein Vergleich der aus den Basen verschiedener Herkunft bereiteten Salze: beide Chlorhydrate begannen bei 225° zu sintern, bräunten sich bei 240° und waren bei 300° noch nicht völlig geschmolzen; beide Pikrate begannen bei 200° sich zu bräunen und schmolzen bei 203—204° unter Zersetzung.

Hierbei mag übrigens bemerkt werden, dass das Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylsulfids entgegen Jahoda's Angabe aus Alkohol nicht in rubinrothen, sondern in völlig farblosen Krystallen anschießt.

War es hiernach endgültig festgestellt, dass bei der Spaltung des Methylphenpenthiazols *o*-Amidobenzylsulfid auftritt, so wurde nunmehr versucht,

Methylphenpenthiazol aus o-Amidobenzylsulfid

wieder zu erzeugen. Diese Versuche knüpfen an an die Beobachtung von Gabriel und Cloblentz²⁾, dass Dibenzamidoäthylsulfid, (C₆H₅CO.NH.C₂H₄.S—)₂, durch Einwirkung von Phosphorpen-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 874 (diese Ber. 23, Ref. 149).

²⁾ Diese Berichte 24, 1123.

chlorid und darauffolgende Behandlung mit Alkali Phenylthiazolin,

$\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert. Vollzog sich nun ein ähnlicher Vorgang

bei den entsprechenden Derivaten der amidirten Monosulfide, so durfte man hoffen, aus einem acetylrten *o*-Amidobenzylsulfid, d. h.

Acetamido-*o*-benzylsulfid, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$, das Methylphenpenthiazol zu erhalten.

Die genannte Acetylverbindung gewinnt man durch Auflösen oder Eindampfen des *o*-Amidobenzylsulfids mit Essigsäureanhydrid in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln, welche sich sehr schwer in Alkohol, etwas besser in Eisessig lösen und bei 209° schmelzen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.

Procente: C 65.9, H 6.1.

Gef. » » 65.6, » 6.3.

Als 3 g dieses Körpers mit 6 g Phosphorpentachlorid in einer Schaal verrieben wurden, verwandelte sich das Gemisch unter freiwilliger Erwärmung in eine gelbe Flüssigkeit. Die Masse wurde noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Alkali übersättigt; beim Durchleiten von Dampf ging eine Base (0.5 g) über, welche in der That in allen ihren Eigenschaften mit dem Methylphenpenthiazol übereinstimmte.

Man hätte hiernach erwarten sollen, aus dem

Formamido-*o*-benzylsulfid, $[\text{COH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$,

welches sich durch einstündiges Erhitzen von Amidobenzylsulfid mit Aethylformiat auf 100° in schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 163°

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$

Procente: C 64.0, H 5.3.

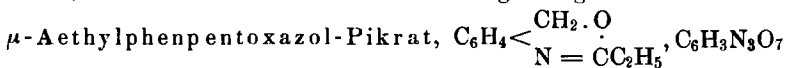
Gef. » » 63.9, » 5.5.

bereiten lässt, auf analogem Wege mittels Chlorphosphors etc. das Phenpenthiazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \diagdown \text{N} = \text{CH} \end{matrix}$, selber zu erhalten; die Versuche blieben jedoch resultatlos.

2. *o*-Amidobenzylbromid-Bromhydrat und Propionsäureanhydrid

reagiren unter denselben Bedingungen und Erscheinungen, wie sie weiter oben bei dem Versuche mit Essigsäureanhydrid angegeben worden sind; es scheidet sich beim Erkalten der erwärmten Mischung ein wasserlösliches Krystallpulver, offenbar das Aethylphenpentoxazol-Bromhydrat ab; aus der wässrigen Lösung desselben fällt Kalilauge, ein oxazolinartig riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, welches in ätherischer Lösung mit alkoholisch-ätherischer Pikrinsäure mikro-

skopische, schief abgeschnittene, kurze Säulchen vom Schmp. 138—139° liefert; diese sind einer Stickstoffbestimmung zufolge



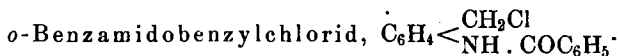
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$

Procente: N 14.4.

Gef. » » 14.8.

3. *o*-Amidobenzylchlorid-Chlorhydrat und Benzoylchlorid.

Schüttet man 10 g Chlorhydrat in 30 ccm nahezu siedendes Benzoylchlorid allmählich ein, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einem Krystallbrei geht. Die Krystalle werden durch Aufstreichen auf Thon von Benzoylchlorid befreit und für die Analyse aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 124—125° anschiessen. Der Körper ist



Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NOCl$.

Procente: C 68.4, H 4.9, Cl 14.5.

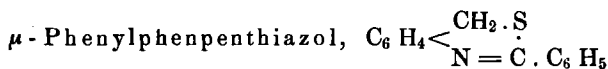
Gef. » » 68.3, » 5.2, » 14.3.

Man durfte vermuthen, dass dies Amid nach Art des ebenfalls in γ -Stellung halogenisirten γ -Brompropylbenzamids, $Br(CH_2)_3NHCO C_6H_5$, unter dem Einfluss von Alkali Halogenwasserstoff abspalten und Phenylphenpentoxazol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot O \\ \text{N} = \text{C}_6H_5 \end{array}$ geben würde in ähnlicher Weise, wie aus γ -Brompropylbenzamid das Phenylpentoxazolin entsteht. Diese Umwandlung hat sich bisher nicht vollziehen lassen.

Dagegen konnten wir die der gesuchten Pentoxazolbase entsprechende Schwefelbase wie folgt erhalten:

1. *o*-Benzamidobenzylchlorid und Phosphorpentasulfid

werden zu gleichen Gewichtstheilen (z. B. 8 : 8 g) innig vermischt und zunächst auf dem Wasserbade, dann im Oelbade auf 140—150° etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt; es entsteht unter Dampfentwicklung eine braune Masse, welche man mit Kalilauge bis zum Verschwinden der groben, festen Partikeln erwärmt; der braunen, trüben Flüssigkeit entzieht Aether ein gelbes Oel (5.6 g), welches zu einer radialfaserigen Masse erstarrt, sich leicht in Chloroform und Benzol, mässig in Alkohol löst, sehr schwer mit Wasserdampf sich verflüchtigt, dabei schwachen Diphenylgeruch zeigt und aus Holzgeist in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 55—58° anschiessst. Der Körper ist das erwartete



Es ist eine schwache Base, die aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder ausgefällt wird.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NS$.

Procente: C 74.7, H 4.9, S 14.2.

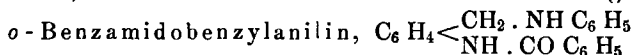
Gef. » » 74.6, » 5.0, » 14.5.

Bringt man die Base und Pikrinsäure beide in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich sehr bald ein Pikrat in flachen Nadeln vom Schmp. $176\text{--}177^\circ$ aus.

Dieselbe Base bildet sich ferner, wenn man eine äquimoleculare Mischung von Amidobenzylbromidbromhydrat und Thiobenzamid zunächst auf 100° , dann etwa 15 Minuten auf ca. 160° erhitzt und die gelbe bröcklige Masse mit Alkali behandelt. (Vergl. die analoge Darstellung der Methylbase auf S. 3519.)

2. *o*-Benzamidobenzylchlorid und Anilin.

Erhitzt man ein Gemisch der beiden Körper im Mengenverhältniss 1:3 eine halbe Stunde lang im Wasserbade unter zeitweiligem Umrühren und bläst dann mit Wasserdampf das überschüssige Anilin ab, so bleibt ein farbloses Harz zurück; dies verwandelt sich, wenn seine alkoholische Lösung erkaltet, in farblose Nadeln, welche bei 112° sintern, bei $113\text{--}114^\circ$ schmelzen und ihrer Entstehung zufolge



darstellen.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$.

Procente: C 79.5, H 6.0, N 9.3.

Gef. » » 79.6, » 6.2, » 9.4.

Isomer mit der vorliegenden Verbindung ist die Base, welche bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylbenzanilids, $NO_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6 H_5) CO C_6 H_5$, entsteht und von Lellmann und Stickel ursprünglich als Phenylbenzylbenzenylamidin angesprochen, von Söderbaum und Widman¹⁾ dagegen als *o*-Amidobenzylbenzanilid, $NH_2 \cdot C_6 H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6 H_5) CO C_6 H_5$, erkannt worden ist; letztere geben den Schmelzpunkt zu 115° , die ersteren zu 114.5° an. Da angesichts des geringen Unterschiedes im Schmelzpunkt ($113\text{--}114^\circ$ und 115 resp. 114.5°) eine Identität der beiden Basen, die sich nur durch Stellung der Benzoylgruppe von einander unterscheiden sollten, nicht ausgeschlossen schien, zumal, seit Widman²⁾ unter gewissen Bedingungen eine Wanderung der Acylgruppe von einem Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2193.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 47, 343: diese Berichte 26, Ref. 374.

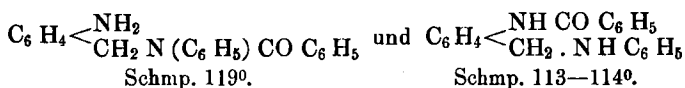
atom zum anderen beobachtet hat, so haben wir die letztgenannte Base im Wesentlichen nach der Söderbaum-Widman'schen Vorschrift zum Vergleich dargestellt.

Zu dem Ende wurden 10 g *o*-Nitrobenzylbenzanilid vom Schmp. 101° in 100 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst, mit 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt, in die Lösung unter Kühlung mit Leitungswasser Zinkstreifen eingeworfen, und das Ganze 1—2 Stunden lang stehen gelassen. Verdünnt man die vom Zink abgeglichene Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein zinkhaltiges, zähes Harz ab, welches die allergrösste Menge der Base enthält. Das Harz wird mit überschüssiger, etwa 15 proc. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es sich in Oeltropfen verwandelt, die beim Erkalten erstarren und durch Lösen in Alkohol sich in wasserklare Säulchen verwandeln: sie bestehen aus dem bekannten *o*-Amidobenzylbenzanilid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \text{CO C}_6\text{H}_5$:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 79.5, H 6.0,
Gef. » » 79.2, » 6.1,

und schmelzen constant bei 119° (also 4° höher, als S. u. W. angegeben haben) unter zuvoriger Sinterung bei 116° ; demnach sind die beiden fraglichen Körper in der That isomer:



652. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber β -Lävulin.

(Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa einem Jahre ist in diesen Berichten¹⁾ von uns mitgeteilt worden, dass wir aus grünen Roggenpflanzen neben Rohrzucker ein Kohlenhydrat erhielten, welches im Wesentlichen die für das Lävulin angegebenen Eigenschaften besass, aber beim Ausfällen aus wässriger Lösung mittels Alkohol Krystallform annahm. Im Sommer dieses Jahres haben wir dieses von uns als β -Lävulin bezeichnete Kohlenhydrat noch einmal in etwas grösserer Quantität aus Roggenpflanzen dargestellt, dabei aber ein Product erhalten, welches ein etwas abweichendes Verhalten zeigte; dasselbe war nämlich ziemlich stark linksdrehend und wurde durch Invertin nicht in Glucose übergeführt; im Uebrigen besass es die für das früher dargestellte Präparat von uns angegebenen Eigenschaften. Dieser Befund liess ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 65.