

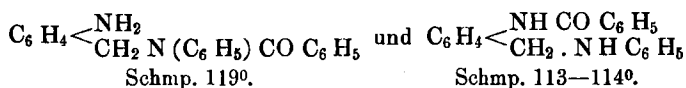
atom zum anderen beobachtet hat, so haben wir die letztgenannte Base im Wesentlichen nach der Söderbaum-Widman'schen Vorschrift zum Vergleich dargestellt.

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.

muthen, dass dem letzteren Präparat noch etwas Rohrzucker beigemischt war; im Einklang damit steht es, dass wir dasselbe durch Behandeln mit heissem Weingeist und wiederholtes Ausfällen des dabei ungelöst gebliebenen Theils aus wässriger Lösung mittels Alkohols in ein Product verwandeln konnten, welches das gleiche specifische Drehungsvermögen zeigte, wie das in diesem Sommer dargestellte Präparat und gleich dem letzteren bei der Behandlung mit Invertin keine Glucose lieferte.

Nach den Beobachtungen, welche wir an den jetzt dargestellten Präparaten des β -Lävulins gemacht haben, kommen diesem Kohlenhydrat folgende Eigenschaften zu: Es ist sehr leicht löslich in Wasser; durch Alkohol wird es aus der concentrirten Lösung ausgefällt, wobei es Krystallform anzunehmen vermag¹⁾; doch erschienen nicht alle Präparate unter dem Mikroskop krystallinisch. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet es ein schneeweisses Pulver, welches an feuchter Luft rasch Wasser anzieht. Für eine 10 procentige wässrige Lösung wurde $[\alpha]_D = -28.6$ bis -28.9° gefunden²⁾. Durch Säure wird das β -Lävulin sehr leicht invertirt; als wir ca. 7 g wasserfreie Substanz mit 7.6 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1.156 und 104 ccm Wasser eine Stunde lang im Wasserbade auf 80° erhitzen und die mittels Baryumcarbonats entsäuerte Flüssigkeit sodann eindunsteten, resultirte ein Glucosesyrup, welcher in Weingeist leicht löslich war und demnach kein unverändertes β -Lävulin mehr enthielt. Als wir die weingeistige Glucoselösung mit Aether versetzten, entstand nur eine geringe Ausscheidung. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand in Wasser aufgenommen, in der so erhaltenen Lösung der Glucosegehalt mittels Fehling'scher Lösung sowie das specifische Drehungsvermögen bestimmt. Auf Grund der so erhaltenen Resultate berechnete sich für die in der Lösung vorhandene Glucose $[\alpha]_D = -81^\circ$. Mit Resorcin und Salzsäure gab die Glucose sehr stark die sogen. Lävulosereaction; ihr in bekannter Weise dargestelltes Osazon schmolz bei raschem Erhitzen bei 205° (zwei in etwas verschiedener Weise behandelte Präparate des Osazons zeigten denselben Schmelzpunkt). Aus diesen Thatsachen ist zu schliessen, dass bei der Inversion des β -Lävulins Lävulose (Fruchtzucker) entstanden war; eine andere Glucose haben wir nicht nachzuweisen vermocht.

¹⁾ Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als kleine Prismen; vielleicht sind sie ein Hydrat des Lävulins (die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 100° im Luft- oder Wasserstoffstrom stark an Gewicht).

²⁾ Die Zahlen beziehen sich auf die bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz.

Bei der Elementaranalyse des β -Lävulins wurden im Mittel aus drei gut stimmenden Analysen 42.62 pCt. C und 6.52 pCt. H gefunden¹⁾, Ergebnisse, welche sich mit der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ vereinen lassen, aber noch etwas besser mit der Formel $C_{18}H_{32}O_{18}$ stimmen.

Da das im Vorigen beschriebene Kohlenhydrat nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen wesentliche Verschiedenheiten vom Lävulin zeigt, so schlagen wir vor, es künftig nicht β -Lävulin, sondern Secalose zu nennen. Eine ausführlichere Mittheilung über dasselbe soll demnächst an anderem Orte erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

653. A. Hantzsch: Zur Stereoisomerie der Diazoverbindungen und speciell der Diazosulfonsäuren.

(Eingegangen am 21. December.)

Durch seine Kritiken meiner Abhandlungen über die Stereochemie der Diazokörper, die Natur der sogenannten Isodiazohydrate und der benzoldiazosulfonsauren Salze glaubt Bamberger²⁾ erwiesen zu haben, dass die Isodiazohydrate nach wie vor als Nitrosamine und die von mir entdeckten labilen Salze der Benzoldiazosulfonsäure vielmehr als Diazobenzolsulfite aufzufassen seien.

An erster Stelle zu behandeln, weil direct zu widerlegen, sind Bamberger's Einwürfe gegen die Stereoisomerie der diazosulfonsauren Salze. Bamberger glaubt hier zunächst meine Angaben über das labile orangefarbene Syndiazosalz bezweifeln zu sollen, da es ihm nicht gelang, danach dieses Salz rein darzustellen und zu analysiren.

Benzolsyndiazosulfonsaures Kalium zeigt zunächst nicht nur das Verhalten der Explosivkörper, sondern auch der nahezu selbstzersetzlichen Substanzen. Die Art und Weise der Zersetzung und des Verfärbungsvorganges ist, wie danach zu erwarten, von minimalen, kaum ganz exact zu ermittelnden und zu beschreibenden Bedingungen der Herstellung, Aufbewahrung u. s. w. abhängig; bisweilen explodirt es in trockenem Zustande spontan, bisweilen zersetzt es sich ohne Explosion. In letzter Zeit ist es indess wiederholt gelungen, das aus reinstem Material sehr sorgfältig und nur in kleiner Menge hergestellte Salz über Phosphorpentoxyd längere Zeit auch in

¹⁾ Das für die Elementaranalyse benutzte Präparat war bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet worden. Es enthielt noch 0.9 pCt. Asche; die oben angegebenen Procentzahlen sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

²⁾ Diese Berichte 27, 2582 u. 2930.