

gelben, bei 103° schmelzenden Krystallen erhalten haben. Bei der Wiederholung dieses Versuches zur Aufklärung der Widersprüche mit unseren Resultaten schied sich aus Eisessiglösung das Zinnchlorürdoppelsalz des *o*-Amidobenzamids aus.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O, HCl, SnCl_2$.

Procente: Sn 32.64.

Gef. » » 32.92.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 174° (uncorr.). Das gleiche Product wurde aus *o*-Amidobenzamid, Salzsäure und Zinnchlorür erhalten. Aus der vom Doppelsalz abgesaugten Flüssigkeit wurde *o*-Amidobenzonitril isolirt. Hiernach liegt es nahe, dass Baerthlein ein Gemenge beider Körper analysirt hat.

41. Heinrich Wolff: Ueber Dextrosebenzhydrazid.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von A. Herzfeld.)

Vor einiger Zeit hatten Herzfeld und ich und später ich allein ¹⁾ über die Verbindung von Dextrose und Amidoguanidin berichtet, und inzwischen habe ich auch die Verbindungen des Amidoguanidins mit Galactose und Milchzucker dargestellt, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde. Obwohl diese Verbindungen sehr schön krystallisiren, so sind sie doch sehr löslich in Wasser und nicht besonders geeignet, den bei Beginn dieser Arbeit angestrebten Zweck zu erfüllen, nämlich die Aldosen von anderen Zuckern zu trennen. Nun kann man das Amidoguanidin auch als Hydrazin auffassen, in welchem ein Wasserstoffatom des Diamids durch den Guanidincomplex ersetzt ist, also als Guanidinhydrazin. Es erschien daher wahrscheinlich, dass auch die Hydrazide, in denen ein Wasserstoffatom des Hydrazins durch einen Säurerest substituirt ist, gegen die Aldosen reagiren würden, um so mehr, als ja das Phenylhydrazin ebenfalls reagirt.

Die erste Verbindung dieser Art wurde auf Herzfeld's Veranlassung dargestellt von Radenhausen ²⁾, das Arabinosenitrobenzhydrazid, während ich das Dextrosebenzolsulfonhydrazid und das Dextrosebenzhydrazid dargestellt habe.

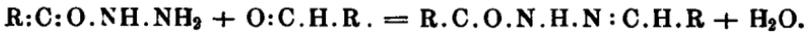
Das Benzhydrazid ist zuerst dargestellt von G. Struve ³⁾, einem Schüler von Curtius.

¹⁾ Diese Berichte 27, S. 971.

²⁾ Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie 1894, S. 768.

³⁾ Inauguraldissertation, Kiel 1891 und Journ. f. prakt. Chemie Bd. 50, 295.

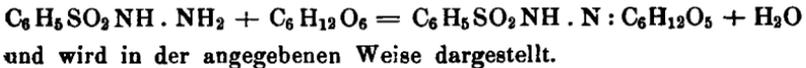
Die Reaction zwischen den Aldosen und den Acidylhydraziden verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Die Darstellung geschieht in folgender Weise: In einen Erlenmeyer'schen Kolben bringt man die fein gepulverte Aldose und das Hydrazid, letzteres in geringerem Ueberschuss, übergiesst mit 96 pCt. Alkohol und erhitzt 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Hatte man hinreichend Alkohol genommen, so löst sich Alles klar auf, während bei geringerem Alkoholzusatz die gebildete Verbindung wieder ausfällt und die Flüssigkeit zu stossen beginnt. Man dampft alsdann entweder auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne, wobei das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln geseht, der schliesslich fest wird; sollte die Reaction nicht schon vollständig beim Kochen beendet gewesen sein, so wird sie hierdurch zu Ende geführt oder man lässt erkalten, wobei sich die Substanz in feinen Nadeln abscheidet, die abfiltrirt werden. Man krystallisirt aus Alkohol um.

Dextrosebenzolsulfonhydrazid.

Diese Verbindung entsteht nach folgender Gleichung:



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_7S$.

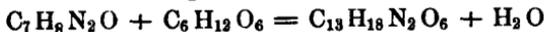
Procente: N 8.38.

Gef. » » 9.02.

Weisse Nädelchen aus Alkohol, die unter Bräunung und Zersetzung bei 154—155° schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, man darf aber die Temperatur nicht über 70° steigern; sobald sich Gasblasen aus der Flüssigkeit entwickeln, tritt bereits Zersetzung ein. Kleine rhombische Krystalle, die sich in Krusten abscheiden. Die Substanz ist linksdrehend, ziemlich löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, unlöslich in Aether.

Dextrosebenzhydrazid

entsteht nach der Gleichung:



aus Dextrose und Benzhydrazid.

Analyse: Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O_6$.

Procente: C 52.37, H 6.01, N 9.39.

Gef. » » 52.68, » 6.75, » 9.66.

Weisse Nadeln aus Alkohol, welche bei 171—172° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei der Benzolsulfonhydrazidverbindung, auch ist sie gleichfalls linksdrehend.

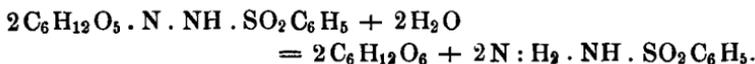
Spaltung des Dextrosebenzhydrazids.

Kocht man diese Verbindung mit Wasser, so wird sie glatt gespalten in Dextrose und Benzhydrazid, ebenso wie bereits von Radenhausen ¹⁾ angegeben, das Arabinosenitrobenzhydrazid in Arabinose und Nitrobenzhydrazid zerfällt. Lässt man jetzt Benzaldehyd hinzutropfen, so fällt sofort unlösliches Benzalbenzhydrazid aus, zweckmässig verfährt man folgendermaassen: In einem Erlenmeyerschen Kolben löst man das Dextrosebenzhydrazid in heissem Wasser auf, setzt die berechnete Menge Benzaldehyd hinzu und kocht etwa 5 Minuten unter stetigem Umrühren. Dann lässt man erkalten, saugt das Benzalbenzhydrazid ab und kocht das Filtrat wieder unter Zusatz von wenig Benzaldehyd, um zu sehen, ob die Reaction beendet war. Das Filtrat bringt man zur Trockne, nimmt mit wenig kaltem Wasser auf, um Spuren von Benzalbenzhydrazid zu entfernen, dampft wieder ein, nimmt mit Alkohol auf und fällt mit Aether, um Benzaldehyd und Benzoëssäure zu beseitigen und wiederholt, wenn nöthig, diese Operation. Die Dextrose ist dann völlig rein.

Die Ursache dieser Spaltung ersieht man am besten an dem Dextrosebenzolsulfonhydrazid. Erhitzt man nämlich das Benzolsulfonhydrazid für sich allein mit Wasser, so findet, wie durch die umfassenden Arbeiten von Curtius festgestellt ist, folgende Reaction statt:



Einmaliges Aufkochen genügt, um dieses Resultat herbeizuführen. Dampft man daher das Dextrosebenzolsulfonhydrazid mit Wasser ein, so vollzieht sich folgender Vorgang:



Letzteres bildet, wie oben angegeben, unter stürmischer Gasentwicklung sogleich Dibenzolsulfonhydrazid, das sich gegen den Zucker beim Eindampfen wie eine starke Säure verhält.

Wenn nun auch das Benzhydrazid erst bei höherer Temperatur in Dibenzhydrazid übergeht, so kann man doch vielleicht annehmen, dass auch hier die Neigung dazu die Primärursache der Spaltung ist.

Darstellung von Dextrose aus vollständig invertirtem Invertzuckersyrup.

Unter Zuhülfenahme von Alkohol eingedickter Invertzuckersyrup wurde in einen Kolben gebracht und überschüssiges Benzhydrazid (für die vorhandene Aldose berechnet) hinzugesetzt und mit absolutem Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf verdampfte ich die Lösung auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne, extrahirte die Lävulose mit so wenig Alkohol als möglich und fällte dieselbe

¹⁾ Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1894, S. 768.

dann wiederholt mit Aether, um das überschüssige Benzhydrazid zu entfernen. Alsdann nahm ich wieder mit möglichst wenig Alkohol auf und stellte zur Krystallisation hin. Es krystallisiren zunächst grössere, dann geringere Mengen von mitgelöstem Dextrosebenzhydrazid, die ich unter Zuhülfenahme von wenig Alkohol wiederholt absaugte. Ganz habe ich die Lävulose noch nicht davon befreien können.

Der Rückstand, das Dextrosebenzhydrazid, dem wenig Lävulose und Benzhydrazid anhaftet, ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysenrein. Die Dextrose lässt sich hieraus, wie oben bereits gezeigt, rein gewinnen.

Diese Methode ist, wie obiges Beispiel zeigt, geeignet, die Aldosen mit Leichtigkeit aus den betreffenden Syrupen darzustellen und sind im hiesigen Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie weitere Versuche nach dieser Richtung hin geplant.

Berlin, Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie.

42. A. Ladenburg: Ueber τ -Coniin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Schon vor mehreren Jahren habe ich die Frage, ob eine synthetisch gewonnene, inactive aber spaltbare Substanz als ein Gemenge oder als Verbindung der enantiomorphen Componenten zu betrachten sei, da zu entscheiden versucht, wo physikalische Unterschiede nicht constatirt wurden. Es geschah dies sehr eingehend bei dem α -Pipecolin, weniger vollständig waren die Versuche bei dem Coniin, immerhin habe ich später geglaubt, auch hier wie bei dem Pipecolin, aus den Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass Beide als Verbindungen ihrer enantiomorphen Componenten aufzufassen seien, und habe sie deshalb in der Folge als τ -Verbindungen bezeichnet¹⁾.

Die Versuche bestanden darin, dass die inactive Substanz mit einer kleinen Menge eines der activen Componenten versetzt und dann partiell in die Jodcadmiumverbindung übergeführt wurde. Aus der letzteren wurde die Base regenerirt, und da ihr Drehungswinkel wesentlich von dem der angewandten Substanz verschieden gefunden wurde, der obige Schluss gezogen.

¹⁾ Für inactive Substanzen, die als Gemenge der enantiomorphen Spiegelbilder zu betrachten sind, könnte man das Zeichen e einführen, sodass i nur für durch intramoleculare Compensation gebildete inactive Körper reservirt bliebe.