

in den physikalischen Eigenschaften, die man nicht auch in der Cellulosegruppe einschliesslich der Hemicellulosen und Oxycellulosen vorfindet. Wenn aber einerseits diese Substanzen das Recht verlieren, als besondere chemische oder constitutionelle Typen behandelt zu werden, so stellen sich nun andererseits die physiologischen Probleme ihrer genetischen Beziehungen und Functionen in der Pflanze in einem neuen Licht dar und es ergeben sich daraus deutliche Winke für fernere Untersuchungen.

519. H. J. F. de Vries: β -Lactylphenylhydrazid, citronensaures und weinsaures Phenylhydrazin.

(Eingeg. am 19. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In der Kälte bildet sich aus Phenylhydrazin und gewöhnlicher Milchsäure Phenylhydrazinlactat¹⁾; beim Erhitzen entsteht aber ein brauner Syrup, welcher die Bülow'sche Reaction giebt und woraus sich nach einigen Tagen Krystalle abscheiden, welche sich als die β -Lactylverbindung erweisen.

Man stellt diese Verbindung am leichtesten dar, indem man Molekularmengen von Phenylhydrazin und Milchsäure im Schwefelsäurebad erhitzt, bis bei 125° die Masse anfängt stark zu schäumen. Nun steigert man die Temperatur auf 135° bis 140° und hält diese 1½ Stunde constant.

Den Syrup giesst man noch warm in ein Schälchen und trägt einige Krystalle der Lactylverbindung hinein. Am folgenden Morgen ist der Syrup in eine Krystallmasse verwandelt, welche man nun mit Aether mischt, absaugt und so lange mit Aether auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abläuft. Schliesslich krystallisirt man aus kochendem Wasser um und erhält so eine rein weisse Verbindung, welche bei 114.5° schmilzt.

Der Stickstoff wurde bestimmt durch Kochen mit Fehling'scher Lösung²⁾. Es wurden gefunden 15.3 pCt. Stickstoff; berechnet für Lactylphenylhydrazid, $C_6H_5HNNH.CO.CHOH.CH_3$, 15.6 pCt. Stickstoff.

Eigenschaften: Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, zeigt wie alle β -Phenylacylverbindungen sehr schön die Bülow'sche Reaction und schlägt

¹⁾ Diese Berichte 27, 1521.

²⁾ Diese Berichte 27, 1521.

aus Silbernitratlösung nach einigen Minuten, aus Goldchloridlösung sogleich die Metalle nieder.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nur langsam, beim Kochen sofort reducirt, Kupfersulfatlösung scheidet selbst beim Kochen nichts aus, färbt sich dabei aber dunkelgrün. An der Luft bleibt die Verbindung unverändert.

Citronensaures Phenylhydrazin.

Dieses Salz wird leicht erhalten, indem man ein Molekül krystallisirte Citronensäure in wenig heissem Alkohol löst und die doppelte Molekularmenge von Phenylhydrazin hinzufügt. Nach einiger Zeit entstehen in reichlicher Menge Krystalle, welche man erst mit wenig Alkohol und danach mit Aether auswäscht. Schliesslich bekommt man die Verbindung in harten Nadelchen durch Umkrystallisiren aus Wasser von 70° bis 80°. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 102°.

Der Stickstoff wurde wieder bestimmt durch Kochen mit Fehling'scher Lösung. Es wurden gefunden 13.0 und 13.1 pCt. Stickstoff; berechnet für citronensaures Phenylhydrazin, $(C_6H_5N_2H_3)_2 \cdot C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 13.1 pCt. Stickstoff. Das Salz bräunt sich an der Luft, löst sich ziemlich schwer in Wasser, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether. Die wässrige Lösung reducirt in der Kälte Gold- und Silberlösung, ebenso Kupfersulfat- und Fehling'sche Lösung.

Weinsaures Phenylhydrazin.

Auch diese Verbindung wird dargestellt durch Zusammenbringen von Weinsäure und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

Der Schmelzpunkt liegt unter 100°, konnte bisher aber nicht genau bestimmt werden; auch der Gehalt an Stickstoff ist noch nicht genau bekannt.

Das Salz bräunt sich an der Luft, hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_6H_5N_2H_3)_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 3 H_2O$ und verwandelt sich durch Uebergiessen mit Methylalkohol in eine Verbindung, die bei ungefähr 127° schmilzt. Später hoffe ich über diese und andere Phenylhydrazinverbindungen Näheres zu berichten.

Groningen, im October 1895.