

520. Heinrich Wolff:

Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten.

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

[II. Mittheilung.]

In derselben Weise wie mit Dextrose¹⁾ verbinden sich auch Galactose und Milchzucker mit Amidoguanidin unter Wasseraustritt zu gut krystallisirenden Verbindungen.

Bei der Darstellung von Amidoguanidinverbindungen mit den Aldosen bieten sich zwei Wege; entweder man erhitzt die Componenten in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur oder man schmilzt dieselben direct zusammen. Letzteres führt bequemer zum Ziele, wenn der Schmelzpunkt der neuen Verbindung erheblich über dem des betreffenden Zuckers liegt, ersteres, wenn das Gegentheil der Fall ist.

Galactoseamidoguanidinchlorid.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie bei der Dextroseverbindung. Molekulare Mengen der Componenten werden in concentrirter wässrig-alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Krystallisation hingestellt. Die erhaltenen Krystalle saugt man ab, wäscht mit verdünntem Alkohol aus und reinigt dieselben durch häufiges Umkrystallisiren. Die Abscheidung der Krystalle erfolgt schneller wie bei der Dextroseverbindung und die Substanz ist etwas schwerer löslich in Alkohol. Schön ausgebildete rhombische Krystalle, die bei 125° im Vacuum $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren. Der Körper schmilzt unter Entwicklung kleiner Bläschen zu einem Glase, welches nur ganz schwach gefärbt sein darf.

Diese, sowie die folgenden Wasserbestimmungen wurden in einer starkwandigen Glasflasche ausgeführt. Der Stopfen derselben war dreifach durchbohrt und trug an einem Glasstab befestigt das Trocken-gläschen, ein Thermometer und das Rohr zur Pumpe. Auf dem Boden stand ein kleines Gefäß mit Phosphorsäureanhydrid. Das Ganze wurde bis über den Hals in ein klares Paraffinbad getaucht, welches wieder ein Thermometer hatte. Es gelingt bald die Flamme so zu reguliren, dass innen und aussen fast gleiche Temperatur ist, alsdann führt man die Substanz ein und evacuirt. Bei Anwendung von ca. 2 g Substanz ist die Operation in etwa $\frac{3}{4}$ Stunde beendet. Es entweicht nur Wasser und kein Ammoniak, was durch besondere Versuche constatirt wurde.

Der neue Körper dreht schwach rechts. Pulverisirt man denselben möglichst staubförmig und kocht ihn mit viel absol. Alkohol am Rückflusskühler, so geht er allmählich in Lösung. Diese Lösung

¹⁾ Diese Berichte 27, 971.

ist linksdrehend. Dampft man dieselbe ein und nimmt mit Wasser auf, so erhält man wieder rechtsdrehende Krystalle, die denselben Chlorgehalt haben wie die ursprünglichen. Ebenso sind die wie oben angegeben getrockneten Krystalle nach der Aufnahme in Wasser rechtsdrehend. Die aus der heissen absolut alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle halten hartnäckig Alkohol zurück, ziehen energisch Wasser an der Luft an und ergaben daher bei der Analyse zu wenig Chlor; 11.11 pCt. statt (ber.) 13.03 pCt.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_4O_5 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Procente: N 19.89, Cl 12.61, Wasser 3.19.

Gef. » » 19.90, [Mittel von 7 Analysen] » 12.47, » 3.26, 3.60.

Galactoseamidoguanidinsulfat.

Da diese Substanz schwer löslich in Alkohol ist, so erhitzt man die wässrig alkoholische Lösung der Componenten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und setzt soviel Alkohol hinzu, dass eine leichte Trübung entsteht. Der Körper fällt ölig aus und erstarrt erst nach längerer Zeit zu schönen, rhombischen Krystallen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Drehung: schwach rechts.

Analyse: Ber. für $(C_7H_{16}N_4O_5)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Procente: SO_3 12.82, Wasser 8.65.

Gef. » » 12.79, » 8.50.

Milchzuckeramidoguanidinsulfat.

Diese Verbindung des Milchzuckers krystallisirt mit 7 Molekülen Wasser. Die Darstellung ist dieselbe wie die des Galactoseamidoguanidinsulfates, nur erfolgt die Abscheidung der Substanz meist sogleich in Krystallform, oder das abgeschiedene Oel erstarrt sogleich beim Erkalten.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{22}O_{10})_2 \cdot (CN_4H_4)_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$.

Procente: C 30.59, H 6.67, N 10.98, SO_3 7.84,

Gef. » » 30.84, » 6.75, » 11.10, » 7.88, 7.81,

Procente: Wasser 12.35.

Gef. » » 12.39, 12.21, 12.47, 12.26.

Ferner: SO_3 berechnet für die wasserfreie Substanz.

Procente: SO_3 8.95.

Gef. » » 9.20, 9.06.

Lässt man 2 Mol. Amidoguanidinsulfat auf 1 Mol. Milchzucker einwirken, so erhält man schliesslich nach häufigem Umkrystallisiren dieselben Krystalle wie oben. Die Substanz ist rechtsdrehend; das Wasser wurde bei 135° im Vacuum bestimmt.

Milchzuckeramidoguanidinnitrat.

$C_{12}H_{22}O_{10} \cdot CN_4H_4 \cdot HNO_3$. Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen der Componenten zweck-

mässig in einem Oel- oder Paraffinbade. Man kann die Temperatur bis 150° steigern ohne Zersetzung befürchten zu müssen. In kurzer Zeit beginnen sich Nadelchen aus der Schmelze abzuscheiden und bald ist das Ganze erstarrt. Man krystallisirt aus Alkohol um Mikroskopische Nadeln, die bei ca. 200° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist gleichfalls rechtsdrehend.

Da die Elementaranalyse des Dextroseamidoguanidinnitrates keine brauchbaren Zahlen geliefert hatte, habe ich auch hier davon abgesehen.

Die zahlreichen Acetylierungsversuche mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid an den beschriebenen Verbindungen lieferten nur teigige, gelb bis braun gefärbte Massen von niedrigem Schmelzpunkt, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren. Auch wurde die Salpetersäure durch den Zucker bei der Reaction bereits merklich reducirt, was an dem Auftreten salpetrigsaurer Dämpfe zu beobachten war.

Die aus der Lösung der Sulfate mittels Barythydrat freigemachten Basen, welche stark alkalisch reagiren, färbten sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator gelb und trockneten zu amorphen Massen ein.

Schliesslich will ich noch eine falsche Zahl an der Eingangs erwähnten Stelle berichtigen: das specifische Drehungsvermögen des Dextroseamidoguanidinchlorids beträgt $[\alpha]_D = -15.8$ und nicht wie irrthümlich angegeben -8.94 , was übrigens auch schon aus der für die 10proc. Lösung angegebenen Drehung annähernd hervorging.

Berlin, Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie.

521. Hugo Michaelis: Eine Modification des Liebig'schen Kühlapparates.

(Eingegangen am 30. October.)

Unter diesem Titel hat J. J. L. van Rijn im vorigen Hefte (No. 15) dieser Berichte, S. 2388 eine Einrichtung an einem Liebig'schen Kühler beschrieben, welche es ermöglicht, durch einfache Drehung des Apparates einen Rückflusskühler in einen solchen zum Abdestilliren zu verwandeln. — Ich kann die Zweckmässigkeit dieser kleinen Vorrichtung aus eigener Erfahrung bestätigen, da ich mich ihrer bereits seit etwa 10 Jahren gelegentlich bediene. Der Apparat von van Rijn ist demnach nicht neu; derselbe ist von mir im Jahre 1886 in der »Chemiker-Zeitung«, Jahrg. X, S. 1556 mit Abbildung unter dem Titel »Anordnung, um nach dem Arbeiten am Rückflusskühler das Destillat abzudestilliren« publicirt worden.