

Lichtbündel kann man jedoch, ehe das Auge bei gewöhnlicher Beleuchtung etwas sieht, die Anwesenheit von freiem Schwefel demonstrieren. Ich habe gezeigt, dass, falls in Gelatinelösung operirt wird, man den Zeitpunkt, an welchem eine deutliche Opalescenz auftritt, noch bedeutend verschieben kann.

Eine concentrirte Zuckerlösung von 65 pCt. übt einen gleichartigen, aber weniger starken Einfluss aus. Verdünnt man je 2 ccm von 0.4-n.-Lösungen von Thiosulfat und Salzsäure einestheils mit 10 ccm Wasser, anderentheils mit 10 ccm der Zuckerlösung und mischt diese paarweise, so bemerkt man deutlich, dass die Opalescenz im ersteren Fall eher sichtbar wird und schneller zunimmt als im letzteren Fall; nach einiger Zeit zeigt bei durchfallendem Licht die erstere Lösung einen blau-violetten Schimmer, die letztere einen braun-rothen. Diese Differenz in der Farbe weist auf eine Differenz in der Grösse der Schwefelpartikeln hin.

Es ist wahrscheinlich, dass es sich bei Vaudin's Beobachtungen um gleichartige Erscheinungen handelt.

Amsterdam, August 1902. Organ.-chem. Laborat. der Univ.

518. W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn: Isomerie bei den β -Naphthylhydrazonen der Zucker.

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Unlängst haben in diesen Berichten¹⁾ A. Hilger und S. Rothenfusser ihre Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften der β -Naphthylhydrazone einiger Zucker mitgetheilt und diese verglichen mit den von uns früher²⁾ gegebenen, die gleichen Körper betreffenden Resultaten. Nun zeigen aber ihre und unsere Wahrnehmungen dermaassen grosse Differenzen, dass es wohl ausgeschlossen ist, dass sie sich auf dieselben Körper beziehen. Zwar haben Hilger und Rothenfusser festgestellt, was wir übersehen haben, dass die genannten Hydrazone, besonders in feuchtem Zustande, lichtempfindlich sind, wodurch die Farbe unserer Producte³⁾ und vielleicht einige Schmelzpunkte beeinflusst sein können, aber die Differenzen sind doch zu erheblich, um durch diesen Umstand allein erklärt werden zu können.

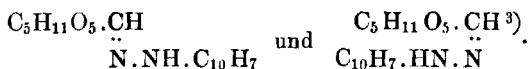
Bei der Wiederholung einiger unserer Versuche, sowie derjenigen von Hilger und Rothenfusser haben wir nun feststellen können, dass man es hier mit isomeren Körpern zu thun hat, deren Entstehung durch die Differenz in den beiden Darstellungsmethoden verursacht

¹⁾ Diese Berichte 35, 1841 [1902]. ²⁾ Recueil 15, 97, 225 [1896].

³⁾ Unsere Bezeichnung der Farbe mit »braun« ist eigentlich zu stark, wie die Betrachtung eines jetzt noch vorhandenen Präparats lehrt; die Verbindungen sind nur hellbraun gefärbt.

wird. Hilger und Rothenfusser haben, wie schon andere Chemiker, in schwach alkalisch-alkoholischer Lösung gearbeitet; wir haben in schwach saurer (Essigsäure), wässriger Lösung operirt.

Die hier beobachtete Isomerie schliesst sich an die von E. Fischer und Tafel¹⁾ einerseits, von Skraup²⁾ andererseits constatirte Isomerie bei dem Glucosephenylhydrazon an. Es handelt sich hier wahrscheinlich wohl um Stereoisomerie, welche übrigens von der Theorie gefordert wird und zwar nach den Formeln:



Uebrigens sei bemerkt, dass Hilger und Rothenfusser unseren Beobachtungen nicht widersprechen. Sagen sie doch: »Die nach diesen« (d. h. unseren) »Angaben, also in wässriger Lösung, dargestellten β -Naphtylhydrazone verhielten sich jedoch unter sich verschieden. Wenn es auch gelang, β -Naphtylhydrazone mit den von den Autoren angegebenen Eigenschaften zu erhalten, so zeigten sie das nächste Mal wieder wesentliche Abweichungen, sodass die Vermuthung nahe lag, dass das erhaltene Reactionsproduct nicht als rein anzusprechen sei«.

Wir haben unsere Darstellungsweise noch dadurch etwas modificirt, dass wir nicht von dem sich leicht zersetzenden, freien β -Naphtylhydrazin ausgegangen sind, sondern vom salzsauren Salz, welches mit der äquivalenten Menge Natriumacetat und der concentrirten, wässrigen Lösung des Zuckers gemischt zur Reaction gebracht wurde. Es entsteht dann eine für wenige Augenblicke völlig klare Lösung, aus welcher sich bald das Hydrazon abscheidet. Wir haben jetzt die Körper auch weniger gefärbt erhalten als früher.

Im Allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung die Naphtylhydrazone mit dem niedrigsten Schmelzpunkt und dementsprechend grösserer Löslichkeit; sie werden auch vom Licht und beim Kochen mit Alkohol schneller zersetzt als die beständigeren, höher schmelzenden Isomeren; die Drehungen sind ebenfalls verschieden.

Für das Galactose- β -Naphtylhydrazon, das wir jetzt weniger gefärbt als früher erhielten, fanden wir denselben Schmelzpunkt (167°) und das gleiche Drehungsvermögen ($+24^\circ$) wie früher. Das Isomere von Hilger und Rothenfusser hat ein $[\alpha] = +10^\circ$ (0.4-

¹⁾ Diese Berichte 20, 821, 2566 [1887].

²⁾ Monatsh. für Chem. 10, 406 [1889].

³⁾ Es ist nicht unmöglich, dass man es hier, wie Skraup annimmt, mit Derivaten von isomeren Glucosen zu thun hat; in dem Fall sind mehr als zwei isomere Hydrazone möglich.

procentige Lösung in Methylalkohol bei Auerlicht). Eine Analyse lässt sich bequem durch Erwärmen mit Benzaldehyd und Salzsäure und Wägen des gebildeten Benzaldehydnaphthylhydrazons ausführen; 300 mg Hydrazon haben 234 resp. 229 mg dieses letzteren Körpers ergeben; berechnet 230 mg.

Die Wiederholung der Versuche mit Glucose hat zu Complicationen Veranlassung gegeben, welche von derselben Art zu sein scheinen wie diejenigen, welche Skraup¹⁾, sowie Simon und Bernard²⁾ erwähnen, als sie versuchten, das Glucosephenylhydrazon von E. Fischer und Tafel vom Schmp. 144⁰ darzustellen. Skraup gelang dies bei vielen Versuchen nur einige Male. Simon und Bernard erhielten es garnicht.

Wir haben früher ein sehr leicht lösliches Glucose- β -Naphthylhydrazon vom Schmp. 95⁰ und dem $[\alpha]_{\text{Auer}} = + 40^{\circ}$ erhalten. Jetzt gewannen wir ein Product vom Schmp. 125⁰ und niedrigerem Drehungsvermögen, sowie ein anderes vom Schmp. 158—159⁰ und $[\alpha]_{\text{Auer}} = + 22^{\circ}$ (0.4-procentige Methylalkohol-Lösung). Das nach Hilger und Rothenfusser darstellbare Isomere (Schmp. 178⁰) hat geringere Löslichkeit als das letztere Derivat und ein Drehungsvermögen von + 11⁰. Bei der Analyse mittels Benzaldehyd gaben 300 mg von unserem Product (Schmp. 158⁰) 232 mg, dagegen 300 mg des Präparates von Hilger und Rothenfusser 228 mg Benzaldehydnaphthylhydrazon; berechnet 230 mg.

Auch bei der Fructose haben wir, je nach der Arbeitsweise, zwei verschiedene Producte erzielt; das mit Essigsäure erhaltene, niedriger schmelzende, gelbe Derivat ist bedeutend löslicher in Alkohol als das höher schmelzende, nach Hilger und Rothenfusser dargestellte. Da Hr. Prof. Hilger uns mitgetheilt hat, dass er die β -Naphthylhydrazone der Fructose, Xylose und Mannose ebenfalls noch beschreiben wird, so sehen wir vorläufig von einer Weiterführung unserer Arbeit ab. Wir werden aber unsere sämtlichen früheren Versuche wiederholen, da die von Hilger und Rothenfusser constatirte Lichtempfindlichkeit den Schmelzpunkt und die Reinheit einiger der seinerzeit erhaltenen β -Naphthylhydrazone beeinflusst haben kann. Auch erfordert die Erscheinung des Auftretens isomerer Derivate noch ein weiteres Studium³⁾.

Mit Hilger und Rothenfusser sind wir der Meinung, dass die von ihnen befolgte Methode zur Darstellung der β -Naphthylhydrazone,

¹⁾ Monatsh. für Chem. 10, 406 [1889]. ²⁾ Compt. rend. 132, 564 [1901].

³⁾ Ueber Isomerie bei Hydrazonen s. u. a. diese Berichte 24, 3527 [1891]; 26, 9, 18 [1893]; 29, 793, Ref. 863 [1896]; 30, 1240 [1897]; 31, 1249 [1898]; 34, 2001 [1901]. Amer. Chem. Journ. 16, 107 [1894].

wenn es die Erkennung gewisser Zuckerarten gilt, den Vorzug verdient gegenüber dem von uns angewandten Verfahren.

Wir bemerken noch bei dieser Gelegenheit, dass die von Ruff und Ollendorff¹⁾ betonte (einzige) Differenz mit uns in den Schmelzpunkten der Benzylphenylhydrazone der Zucker [welche Differenz sich auf das Glucosederivat bezieht] möglicherweise ebenfalls durch Isomerie erklärt werden kann. Wir werden diese Vermuthung noch näher prüfen.

Amsterdam, August 1902.

519. R. Gnehm: Ueber Amidooxydiphenylamine und analoge Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August 1902.)

Amidooxydiphenylamine haben in neuerer Zeit für die Darstellung von sogen. »Schwefelfarbstoffen« ein erhöhtes Interesse gewonnen²⁾. Sie sind in der Literatur entweder garnicht oder nur flüchtig erwähnt. Bestehende Lücken auszufüllen, ist der Zweck der nachstehend beschriebenen Arbeiten.

Ueber Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamin.

(Bearbeitet mit Hrn. H. Bots.)

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht auf zwei Wegen: Durch Condensation von Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Hydrochinon oder durch Reduction des sogen. Phenolblaus. Der Letztere verdient der wesentlich besseren Ausbeuten wegen den Vorzug.

Dimethyl-*p*-amido-*p*-oxydiphenylamin stellt in reinem Zustande lange, völlig weisse Nadeln dar, die bei 161° schmelzen, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich sind und die sich leicht, besonders in alkalischer Lösung, zum Farbstoff oxydiren.

0.1229 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 719 mm).

C₁₄H₁₆O N₂. Ber. N 12.27. Gef. N 12.19.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3236 [1899].

²⁾ Vergl. »Notiz über Schwefelfarbstoffe« von R. Gnehm, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 226; P. A. C. 9250 v. 18. VIII. 1900 v. Leopold Cassella; F. P. 305494 v. 17. Nov. 1900 (Cassella); F. P. 298075 v. 10. Nov. 1900 (Ges. f. chem. Ind. Basel); P. A. 8208 der Berl. Act.-Ges. f. Anilinfabrication v. 6. Juli 1901 u. a. m.