

zu spalten. Die diesbezüglichen Arbeiten wurden einstweilen für eine spätere Zeit zurückgelegt, da sie einen bedeutenden Geldaufwand erfordern.*

Es ist daraus ersichtlich, dass wir den Weg zur Isolirung dieser dritten Zuckerart des Solanins schon damals angedeutet haben. Dasselbe Methylphenylhydrazon vom Schmelzpunkte 187° haben wir damals auch aus dem Zuckergemenge des hydrolysirten Convallamarins erhalten, und es lag die Vermuthung nahe, dass sowohl das Solanin als auch das Convallamarin bei der Hydrolyse neben *d*-Glucose noch eine zweite Hexose abspalten.

Seit der Veröffentlichung unserer Arbeit haben wir uns auch weiterhin mit dem Studium beider Glykoside beschäftigt und dabei gefunden, dass die in Frage stehende zweite Hexose *d*-Galactose ist. In der That erhielten wir bei einem Controllversuche aus reiner Galactose und Methylphenylhydrazin dasselbe Hydrazon vom Schmelzpunkte $187-188^{\circ}$, welches wir vorher aus Solanin und Convallamarin dargestellt hatten. Wir hätten die Zuckercomponente dieses Hydrazons schon früher erkannt, wenn nicht die HH. Lobry de Bruyn und Alb. van Ekenstein seiner Zeit den Schmelzpunkt des Galactomethylphenylhydrazons um 8° niedriger, nämlich bei 180° , angegeben hätten.

Wir haben aus beiden Hydrazonen (aus dem Solaninpräparate wie auch aus dem Convallamarinpräparate) durch Spaltung mit Benzaldehyd *d*-Galactose in Substanz erhalten, und dieselbe durch ihren Schmelzpunkt, das Drehungsvermögen, das Phenylsazon und Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure (Bildung von Schleimsäure) charakterisirt. Die betreffenden Einzelheiten wollen wir nächstens in einem ausführlichen Berichte über die Zuckerbestandtheile verschiedener Glykoside mittheilen.

739. Franz Sachs und Emil Sichel:

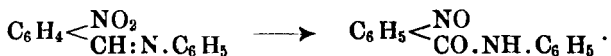
Die Wirkung des Lichtes auf Dinitrobenzyliden-anilin.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. December 1903; vorgetragen von Hrn. F. Sachs in der Sitzung vom 9. November 1903.)

Durch die schönen Untersuchungen der HHrn. Ciamician und Silber ist bekannt geworden, dass sich *o*-Nitrobenzaldehyd durch den Einfluss des Lichtes sehr leicht in *o*-Nitrosobenzoësäure umlagert. Im vorigen Jahre konnte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn.

Kempff zeigen, dass auch das *o*-Nitrobenzylidenanilin in analoger Weise durch Licht verändert wird, indem *o*-Nitrosobenzoësäureanilid entsteht¹⁾.



Wir waren damals zur Untersuchung dieser Reaction veranlasst worden, weil wir beobachtet hatten, dass sich das Anil des von uns aufgefundenen *o,p*-Dinitrobenzaldehydes²⁾ im Lichte ausserordentlich rasch färbt. Da es zunächst nicht gelang, hier einfache Reactionproducte zu erhalten, hatten wir den Verlauf der Reaction vorerst an dem einfacheren Beispiel des mononitrierten Aldehydes studiren wollen. Unterdessen ist auch beim Dinitroderivat die Untersuchung weiter fortgeschritten, über die wir heute kurz berichten wollen, da ja in unserem nordischen Klima in den nächsten Monaten eine Fortsetzung der Versuche nicht möglich ist.

F. Sachs und R. Kempff hatten bereits im vorigen Jahre angegeben, dass bei der Belichtung des 2.4-Dinitrobenzylidenanilins im wesentlichen zwei Producte entstehen, eines in sehr geringer Menge, bei etwa 289° (uncorr.) schmelzend, dessen Analyse 58.91 pCt. C und 3.59 pCt. H ergab, und eine orangerothe Verbindung vom Schmp. 180.5° (corr.).

Wir haben nun den Versuch mit einer Menge von 8 g Dinitrobenzylidenanilin wiederholt. Wir lösten diese Menge Substanz in Benzol in der Kälte und liessen sie zwischen den Wandungen eines doppelwandigen, zugeschmolzenen Glascylinders — um eine möglichst grosse Oberfläche zu erzielen — vier Wochen (im Juli) im directen Sonnenlicht stehen. Die Farbe der anfangs rein gelben Benzollösung schlug hierbei bald in roth um, unter Abscheidung eines braungelblichen Körpers (0.3 g), der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war, aber aus siedendem Nitrobenzol in hellgelben Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte. Er ist identisch mit dem vorhin erwähnten ersten Körper. Ueber seine Natur können wir auch heute noch nichts mittheilen, da die Substanzmenge, ausser zur Wiederholung der Analysen, zu gering war. Diese ergaben:

0.1490 g Sbst.: 0.3248 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1412 g Sbst.: 19.7 ccm N (20°, 754 mm).

Gef. C 59.45, H 3.78, N 15.83, O 20.94.

Schlüsse auf die Constitution der Verbindung konnten aus diesen Zahlen bisher noch nicht gezogen werden. Dagegen ist es uns jetzt gelungen, die Natur des orangerothern Körpers aufzuklären, welcher als Hauptproduct bei der Belichtung gebildet wird. Wir erhielten ihn dieses Mal in einer Menge von 3 g durch Abdampfen der von dem

¹⁾ Diese Berichte 35, 2704 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1224 [1902].

unlöslichen Körper abfiltrirten Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt lag, wie früher angegeben, bei 180.5°. Die Wiederholung der Analysen ergab folgende Zahlen:

0.1990 g Sbst.: 0.4810 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 752 mm).

Gef. C 65.92, H 4.32, N 15.88.

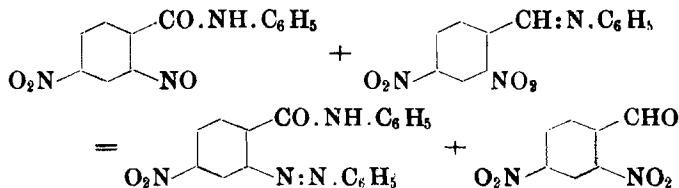
Aus diesen Daten wurde die Formel C₁₉H₁₄O₃N₄ berechnet, auf welche auch die früheren Analysenzahlen, deren Resultat hier nochmals wiederholt ist, recht gut stimmen. Die damals berechnete Formel C₂₄H₁₇O₄N₅ können wir nach unseren jetzigen Beobachtungen nicht mehr aufrecht erhalten, sie unterscheidet sich übrigens von der neuen in den Procentzahlen nur je um 0.2—0.3 pCt.

C₁₉H₁₄O₃N₄. Ber. C 65.89, H 4.07,
 Gef. » 65.92, 65.82, 65.61, 65.59, » 4.32, 4.02, 4.02, 4.16,
 N 16.23.
 » 15.88, 15.83, 16.03, 15.79.

Aus diesen Zahlen folgt, dass sich die neue Verbindung von dem Anil, dessen Zusammensetzung C₁₃H₉O₄N₃ ist, dadurch unterscheidet, dass sie ein Atom Sauerstoff weniger und dafür die Gruppe C₆H₅N mehr enthält, dass also der 2-werthige Rest :O durch :N.C₆H₅ ersetzt ist. Die einfachste Erklärung der Bildung dieser Verbindung, unter Berücksichtigung der bei der Untersuchung des *o*-Nitrobenzylidenanilins gemachten Erfahrungen, war die, dass zunächst auch hier eine intramolekulare Umlagerung (Oxydation und Reduction) zwischen der Anilgruppe und der *o*-ständigen Nitrogruppe stattgefunden hat unter Bildung des Anilids der Nitronitrosobenzoësäure,



Diese Nitrosoverbindung muss nun eine grosse Tendenz haben, sich in eine Azoverbindung zu verwandeln, denn sie tauscht mit einem zweiten Molekül Dinitrobenzylidenanilin den Rest :N.C₆H₅ gegen :O aus, indem sie selbst in *o*-Benzolazo-*p*-nitro-benzanilid übergeht, während aus dem Anil der freie Aldehyd entsteht:



Dass diese Theorie richtig ist, folgt erstens aus der Zusammensetzung und den Eigenschaften der neuen Verbindung, z. B. ihrer Farbe (orangeroth), und zweitens aus der Thatsache, dass freier Dinitrobenzaldehyd, der bei der dunkelen Färbung der Flüssigkeit einer weiteren Umlagerung entgangen ist, in erheblichen Mengen (3 g) neben etwas Nitronitrosobenzoësäure aus der belichteten Lösung isolirt werden konnte.

Zum Beweise der Constitution wurden zwei Versuche angestellt. Einerseits wurde die Substanz mit alkoholischem Kali mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mit Wasserdampf Anilin, entstanden durch Verseifung der Anilidgruppe, übergetrieben. Andererseits wurde die Verbindung nach der von Knecht¹⁾ angegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung von Azokörpern mittels Titantrichlorid analysirt. Diese beruht bekanntlich darauf, dass Azokörper durch Titantrichlorid z. B. in salzsaurer Lösung reducirt werden, indem das Trichlorid in das Tetrachlorid übergeht. Eine Azogruppe verlangt demnach zur vollständigen Reduction zu zwei Aminresten vier Mol. Titantrichlorid. Da in unserer Verbindung ausserdem noch eine Nitrogruppe vorhanden sein musste, die zu ihrer völligen Reduction sechs Mol. Titantrichlorid bedurfte, mussten im ganzen also 10 Mol. dieses Salzes verbraucht werden.

Wir verwandten eine Titantrichloridlösung von 1.8 pCt., die wir durch Verdünnen eines von de Haen bezogenen Präparates darstellten, und berechneten ihren Gehalt nach Knecht durch Titration mit Eisenchlorid. Von dieser Lösung erhitzen wir 25 ccm zum Sieden unter Einleiten von Kohlensäure, um Oxydation durch Luftsauerstoff zu vermeiden, und liessen in diese Lösung eine Lösung von 0.0865 g unserer Azoverbindung in Alkohol einfliessen. Die Reduction trat unter diesen Bedingungen sofort ein, obwohl die Azoverbindung in Wasser völlig unlöslich ist. Nachdem noch eine Viertelstunde unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure erwärmt worden war, wurde die noch unverbrauchte Menge von Titantrichlorid durch Zurücktitriren mit Eisenchlorid bestimmt. So fanden wir, dass zur Reduction der Nitroazoverbindung verbraucht waren 21.35 ccm anstatt der berechneten 21.37 ccm.

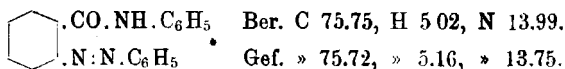
Als weitere Bekräftigung des angenommenen Reactionsverlaufes diente die später aufgefundene Thatsache, dass die Reaction sowohl schneller wie quantitativer verläuft, wenn man der Benzollösung ein weiteres Molekül Anilin zusetzt.

Auch aus dem *o*-Nitrobenzylidenanilin konnte die entsprechende Verbindung *o*-Benzolazobenzanilid erhalten werden, wenn man Anilin zu der zu belichtenden Lösung hinzugeibt. Das Anil des *o*-Nitrobenzaldehyds wurde mit einem Mol.-Gew. Anilin in Benzollösung dem Lichte ausgesetzt. Die hellrothe Farbe schlug alsbald in schwarzroth

¹⁾ Diese Berichte 36, 1549 [1903].

um. Nach 14-tägiger Belichtung wurde noch unverbrauchtes Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisirt. So erhielten wir ziegelrothe Krystalle vom Schmp. 113°. Die Analysenzahlen stimmen auf die Zusammensetzung, die das Anilid der *o*-Benzolazobenzoësäure verlangt.

0.1462 g Sbst.: 0.4059 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 17.2 cm N (18°, 756 mm).



740. Hans Rupe und Paul Schlochoff: Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen 14. December 1903.)

Vor kurzem haben Rupe und Lotz¹⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung des Citronellidenacetons erwähnt, dass bei der Einwirkung von Semicarbazid auf dieses Keton eine Verbindung entsteht, die, nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen, vermuthlich zwei Semicarbazidreste enthält. Der Mangel an Material und die inzwischen angefangenen Ferien verhinderten eine weitere Untersuchung. Wie wir jetzt gefunden haben, verhält sich die Sache thatsächlich so: es bildet sich bei jener Reaction nicht nur ein Semicarbazon, sondern ein zweites Molekül Semicarbazid lagert sich an die in der α, β -Stellung befindliche Doppelbindung des Citronellidenacetons an. Auch ist es, wie weitere Untersuchungen ergaben, offenbar eine ganz allgemeine Reaction der α, β -ungesättigten Ketone, allerdings innerhalb gewisser Grenzen, dass sie mit 2 Mol. Semicarbazid in Wechselwirkung treten können; wir erhielten wenigstens bis jetzt auch mit Mesityloxyd und mit Phoron derartige Verbindungen. Ganz sicher können wir uns über die Constitution dieser neuen Körperklasse nicht aussprechen — wir müssen dies einer ferneren Mittheilung vorbehalten; doch halten wir es für das Wahrscheinlichste, dass das zweite Mol. Semicarbazid sich mit der »Harnstoffseite« an die Doppelbindung des Ketons anlagert, wodurch einerseits die verhältnissmässige Unbeständigkeit, andererseits auch der basische Charakter der Mehrzahl dieser Substanzen erklärt würde. Uebrigens ist die Anlagerung von Harnstoff an die doppelte Bindung ungesättigter Säuren schon

¹⁾ Rupe und Lotz, diese Berichte 36, 2802 [1903].