

Der Vorstand beschliesst, dieses Schreiben des Reichs-Eisenbahn-Amts in folgender Weise zu beantworten:

Dem Reichs-Eisenbahn-Amt beehrt sich der unterzeichnete Vorstand in Beantwortung des gefälligen Schreibens vom 28. Januar 1905 (J. Nr. 200 V.) zunächst seinen Dank für das Entgegenkommen auszusprechen, welches die in der Eingabe vom 5. October 1904 betreffs Erleichterungen in der Versendung kleiner Mengen feuergefährlicher und ätzender Stoffe gestellten Anträge gefunden haben.

Die vom Reichs Eisenbahn-Amt in dem Schreiben vom 28. Januar d. J. formulirten Aenderungen der Anlage B erscheinen dem unterzeichneten Vorstand geeignet, die Schwierigkeiten zu beheben, welche bisher der raschen Beschaffung jener Stoffe für die wissenschaftlichen Laboratorien entgegenstanden. Der Vorstand geht hierbei von der Annahme aus, dass die Zusatzbestimmung I (1) des Deutschen Eisenbahn-Gütertarifes, Theil I, zu § 50 B der Eisenbahn-Verkehrsordnung eine den Aenderungen der Anlage B entsprechende Aenderung erfährt, und dass mithin über die Zulässigkeit der in Frage stehenden Chemikalien zum Eilstückgutverkehr in den durch Anlage B festgesetzten Mengen und in der ebenda vorgeschriebenen Verpackung kein Zweifel bestehen bleiben kann.

Ehrerbietigst

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Der Vorsitzende:  
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:  
W. Will.

---

## Mittheilungen.

### 191. E. Votoček und R. Vondráček: Ueber die gegenseitige Verdrängung der Zuckerguppen in Hydrazonen.

(Eingeg. am 23. Februar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten mitgetheilt, dass bei der Einwirkung eines passend gewählten Hydrazins auf eine Lösung des Hydrazons irgendwelcher Zuckerart eine Verdrängung der Hydrazinreste stattfindet. Bezeichnet man die Zuckerarten  $A_1$ ,  $A_2$ ,

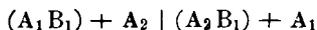
und die betreffenden Hydrazine  $B_1$ ,  $B_2$ , so kann man den Versuchsgang durch folgendes Schema darstellen:



wo die eingeklammerten Ausdrücke Hydrazone darstellen. Als einzige Bedingung für das Stattfinden dieser Umsetzung geben wir die grössere Schwerlöslichkeit des neugebildeten Hydrazons an. Wenn das ursprüngliche Hydrazon durch geringere Löslichkeit sich auszeichnet, haben wir dagegen keine sichtbare Verdrängung bemerkt.

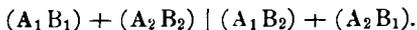
Diese Umsetzungen zeigen also eine gewisse Aehnlichkeit mit den Umsetzungen der Salze, und weil dieselben grösstentheils schon in säurefreien Lösungen stattfinden, so kann man wohl eine gewisse Dissociation der Hydrazone in den Lösungen annehmen.

Auf Grund dieser Anschauung kamen wir zur Vermuthung, dass auch umgekehrt eine Zuckerart eine andere aus dem Hydrazon verdrängen könne, freilich wenn die Bedingung, dass das neu entstehende Hydrazon durch geringere Löslichkeit sich auszeichnet, vorhanden ist. Es würde also der Vorgang nach dem Schema:



verlaufen. Durch einige Versuche haben wir uns nun von der Richtigkeit dieser Vermuthung überzeugt. Wenn man ein Hydrazon in einer wässrigen (event. alkoholisch-wässrigen) Lösung mit einer Aldose zusammenbringt, so scheidet sich nach einigen Stunden das neue Hydrazon aus. Durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure kann die Umsetzung beschleunigt werden. Bei den Diphenylhydrazonen findet eine sichtbare, d. h. durch Abscheidung bemerkbare Reaction erst nach Zusatz von Essigsäure statt. Vielleicht steht dies mit der schwachen Affinität der Diphenylhydrazinbase in Zusammenhang.

Wir haben noch einen weiteren Schritt in diesen Untersuchungen gemacht; wir liessen nämlich in der Lösung ein Hydrazon auf das andere einwirken, und auch da fiel das am wenigsten lösliche Hydrazon aus. In schematischer Darstellung findet folgender Umtausch statt:



Auch diese Reaction wird durch Gegenwart von etwas Essigsäure beschleunigt.

### Experimentelle Belege.

#### Galacto-phenylhydrazon und Mannose.

Eine Lösung von 1 g Galactophenylhydrazon wurde mit etwas Mannose-lösung zusammengebracht. Nach 12 Stunden schied sich recht viel eines gelblichen Niederschlages aus, der umkrystallisirt den Schmelzpunkt des

Manno-phenylhydrazons, d. h. 194<sup>0</sup> zeigte. — Es fand also folgender Umtausch statt:

Galactophenylhydrazon  
Mannose

Mannophenylhydrazon  
Galactose.

Glucio-methylphenylhydrazon und Galactose.

1 g Galactose und 1.5 g Glucomethylphenylhydrazon wurden in etwa 40 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol gelöst und die klare Lösung in zwei Portionen getheilt, von denen die eine mit wenigen Tropfen Essigsäure versetzt wurde. In diesem Theile begann die Ausscheidung schon nach 2 Stunden, und wenn nach 2 Tagen der Niederschlag abgesaugt wurde, so erhielt man Galacto-methylphenylhydrazon vom Schmp. 190<sup>0</sup>.

In dem säurefreien Theile begann die Ausscheidung etwas später, aber auch da fiel in 2 Tagen eine genügende Menge des Galactomethylphenylhydrazons aus. Dasselbe zeigte umkrystallisirt den Schmp. 193<sup>0</sup>.

Glucomethylphenylhydrazon  
Galactose

Galactomethylphenylhydrazon  
Glucose.

Glucio-diphenylhydrazon und Arabinose.

2 g Glucodiphenylhydrazon und 1 g krystallisirte Arabinose wurden in 30 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol gelöst. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler wurde abgekühlt. Das ausgeschiedene Hydrazon wurde auf Grund seines Schmelzpunktes als das ursprüngliche Glucoderivat erkannt. Erst nachdem die Lösung mit Essigsäure angesäuert und einige Zeit erwärmt wurde, schied sich Arabinose-diphenylhydrazon vom Schmp. 200<sup>0</sup> <sup>1)</sup> aus.

Galacto-phenylhydrazon und Glucio-methylphenylhydrazon.

Eine klare Mischung von 0.8 g Glucomethylphenylhydrazon und 0.6 g Galactophenylhydrazon in 40 ccm Wasser wurde in 2 Portionen getheilt und zu der einen wurden einige Tropfen Essigsäure zugefügt. Hier fiel schon in einigen Stunden das Galacto-methylphenylhydrazon vom Schmp. 194<sup>0</sup> aus. In dem zweiten Theile begann die Ausscheidung desselben Hydrazons binnen 24 Stunden. Man kann also die Umsetzung durch das Schema andeuten:

Galactophenylhydrazon  
Glucomethylphenylhydrazon

Galactomethylphenylhydrazon  
Glucophenylhydrazon.

Chem. Laboratorium der k. k. böhm. techn. Hochschule Prag.

<sup>1)</sup> Was den Schmelzpunkt des Arabinosediphenylhydrazons betrifft, so haben wir denselben bei unseren Versuchen mit Arabinose und Diphenylhydrazin des verschiedenartigsten Ursprunges immer übereinstimmend mit Tollens (d. h. bei ca. 204<sup>0</sup>) und nie mit Neuberg (216<sup>0</sup>) gefunden.