

lischen Lösung derselben mit Wasserstoffsperoxyd nach dem Verfahren von Holleman¹⁾.

1 g der Trimethoxy-phenyl-brenztraubensäure wurden mit 10 ccm Wasser übergossen und mit drei Tropfen einer 33-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht. Hierauf fügt man 2 ccm einer 10 volumprozentigen Wasserstoffsperoxydlösung hinzu und läßt die Reaktionsflüssigkeit 1 Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird die Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert und öfter mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt die Säure als krystallinische Masse und wird dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0.4 g.

0.1510 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3240 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.40, H 6.19.

Gef. » 58.51, » 6.15.

Die Säure schmilzt bei 119—120° und erweist sich in allen Eigenschaften identisch mit der Methyliridinsäure²⁾ von de Laire und Tiemann.

Ich beabsichtige des weiteren, obigen zuerst zur Überführung eines Aldehyds in die entsprechende Phenylessigsäure eingeschlagenen Weg auf seine allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen mit besonderer Berücksichtigung der Pflanzensäuren. Das bisherige, zur Umwandlung eines Aldehyds in die zugehörige Phenylessigsäure befolgte Verfahren war umständlicher, indem man den Aldehyd zunächst zum Alkohol reduzierte. Die alkoholische Hydroxylgruppe ersetzte man dann durch Chlor, verwandelt mit Cyankalium ins Cyanid und verseifte schließlich.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

574. A. Reclaire: Beiträge zur Kenntnis der Hydrazone der Zuckerarten.

(Eingegangen am 16. Oktober 1908.)

Alberda van Ekenstein und Blanksma³⁾ beschrieben im Jahre 1903 die *para*-Nitrophenylhydrazone einer Reihe von Zuckerarten. Es ist von Wert, einerseits die Eigenschaften der *p*-Nitrophenylhydrazone der Zuckerarten durch eine erneute Untersuchung noch sicherer zu stellen, als es durch van Ekensteins Arbeit geschehen ist, weil diese Hydrazone zur Erkennung und Identifizierung mancher Zuckerarten benutzt werden, und andererseits mußte wertvoll sein, auch die Eigenschaften der Zuckerderivate der *ortho*- und

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 169.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Rec. trav. chim. 1903, 437.

meta-Nitrophenylhydrazone kennen zu lernen, da sich hierbei vielleicht Regelmäßigkeiten derselben oder sonstige interessante Beziehungen ergeben konnten.

Ich versuchte deshalb, diese Hydrazone herzustellen, und zwar auf zwei Weisen, erstens auf gewöhnliche Art in alkoholisch-wäßriger Lösung und zweitens¹⁾ teilweise in Essigsäurelösung.

Bei der zweiten Art begegnete ich jedoch Schwierigkeiten, welche ich später zu besiegen hoffe.

I. Glucose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon.

Dieses von van Ekenstein schon dargestellte Hydrazon erhielt ich auf die von ihm angegebene Weise von gleichen Eigenschaften:

- a) aus alkoholischer Lösung. Schmp. 187—188° (Alberda 185°),
- b) aus Eisessig. Schmp. 196° (Alberda 195°).

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

a) Aus alkoholischer Lösung. 2 g Glucose(hydrat) wurden in 15 ccm Alkohol und möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.6 g *m*-Nitrophenylhydrazin in 10 ccm Alkohol während einer Viertelstunde im Wasserbad erhitzt, worauf sich das Hydrazon nach dem Abdampfen beim Erkalten abschied.

Das entstandene Glucose-*m*-nitrophenylhydrazon ist leicht löslich in Alkohol und bildet, daraus umkrystallisiert, eine gelbe, kristallinische Masse vom Schmp. 115—116°.



b) Aus Eisessig. 2 g Glucose wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit 1.6 g *m*-Nitrophenylhydrazin, in 15 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Nach längerem Stehen über Ätzkalk bildete sich eine schmutzig-braune Masse, die in Alkohol sehr schwer löslich war.

Nach dem Auskochen mit Alkohol und Äther stellte das Produkt ein rotbraunes Pulver dar.

Der Schmelzpunkt war ca. 228°, wobei der Körper vorher zusammensinterte.

Aus der Analyse ergab sich, daß nicht das erwartete Hydrazon, sondern das Glucose-*m*-nitrophenylosazon vorlag.



¹⁾ Skraup, Monatsh. für Chem. 10, 406. Fischer, diese Berichte 20, 281 [1887].

3. *o*-Nitrophenylhydrazon.

a) Aus alkoholischer Lösung. Die Darstellung des Glucose-*o*-nitrophenylhydrazons war die für die *meta*-Verbindung angegebene.

Gelbes, krystallinisches Produkt; leicht löslich in Alkohol. Daraus umkrystallisiert, hat es den Schmp. 148°.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.75.

b) Aus Eisessig. Die Darstellung ist die für die *meta*-Verbindung angegebene. Nach längerem Stehen bildete sich eine rote Masse, die in Alkohol unlöslich war. Mit Alkohol und Äther ausgekocht, stellte das Reaktionsprodukt ein ziegelrotes Pulver dar vom Schmp. 215—217°, wobei die Substanz vorher zusammensinterte.

Es zeigte sich bei der Analyse, daß auch hier nicht das Hydrazon, sondern das Glucose-*o*-nitrophenylosazon vorlag.

$C_{18}H_{22}O_8N_6$. Ber. N 18.71. Gef. N 18.76.

II. Mannose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon.

a) Aus alkoholischer Lösung. Nach der von Alberda angegebenen Methode dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, fand ich den Schmp. 194—195° (Alberda fand 190°).

Die Analyse (Alberda gibt keine) ergab Folgendes:

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.18.

b) Aus Eisessig. Alberda bekam ein Hydrazon vom Schmp. 202° (eine Analyse fehlt). Als ich genau nach seiner Vorschrift arbeitete, bekam ich ein Hydrazon vom gleichen Schmelzpunkt wie das aus Alkohol dargestellte. Auch die Analyse stimmte.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.65.

Es lag hier also kein Isomeres vor.

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

a) Aus Alkohol. Darstellung wie bei der Glucose. Es bildet sich ein schwach gelblich gefärbtes Produkt, das Mannose-*m*-nitrophenylhydrazon, das ziemlich leicht löslich in Alkohol ist.

Der Schmelzpunkt ist 162—163°.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.27.

b) Aus Eisessig. Aus Eisessig (wie bei der Glucose) bekam ich ein schwer lösliches, rotes Produkt, das anscheinend ein unreines Osazon ist. Nach dem Auskochen mit Alkohol stellte es ein rotes

Pulver dar, welches unscharf bei etwa 214° schmolz und sich darauf zersetzte.

Hydrazon ($C_{12}H_{17}O_7N_3$). Ber. N 13.36. Gef. N I 15.73.

Osazon ($C_{18}H_{22}O_8N_6$). » » 18.71. » » II 15.17.

3. *o*-Nitrophenylhydrazon.

a) Aus Alkohol. Darstellung wie bei Glucose angegeben. Das orangerote Reaktionsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, eine gelbe Kry stallmasse vom Schmp. 173° .

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.62.

b) Aus Eisessig. Bei diesem Versuch bekam ich dasselbe Pro dukt wie bei der Darstellung in alkoholischer Lösung.

Der Schmelzpunkt war gleichfalls 173° .

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.70.

III. Fructose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon.

Ich fand denselben Schmelzpunkt wie Alberda (176°).

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

In gewöhnlicher Weise zusammengebracht (in alkoholischer Lö sung) gaben die Stoffe auch nach längerem Stehen kein krystalli nisches Produkt. Es blieb nur eine sirupartige Masse.

3. *o*-Nitrophenylhydrazon (aus Alkohol).

Das Hydrazon wurde, wie für Glucose angegeben, dargestellt. Es entstand hierbei eine rötlichgelbe Masse, die aus Methylalkohol um krystallisiert (ziemlich leicht löslich) ein ziegelrotes Krystallpulver bildete. Der Schmelzpunkt ist $155-156^{\circ}$.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.46.

IV. Galaktose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon (aus Alkohol).

Ich fand den Schmp. 194° (Alberda 192°). Citronengelbe Kry stallmasse, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.52.

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

Aus Alkohol umkrystallisiert (Darstellung wie bei der Glucose), bildet das Reaktionsprodukt eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. $181-182^{\circ}$, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.16.

3. *o*-Nitrophenylhydrazon.

Das Reaktionsprodukt (Darstellung wie bei der Glucose angegeben) bildet, aus Alkohol (worin es ziemlich schwer löslich ist) umkrystallisiert, eine rotgelbe, voluminöse, krystallinische Masse vom Schmp. 172°.

$C_{12}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.06.

V. Sorbose mit *p*-, *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazin.

Es gelang mir nicht, ein Hydrazon zu gewinnen.

VI. Arabinose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon (aus Alkohol).

Nach den Angaben Alberdas arbeitend, bekam ich ein gelbes, in Alkohol ziemlich schwer lösliches Krystallpulver (Schmp. 181—182°). Die Analyse (Alberda gibt keine) ergab Folgendes:

$C_{11}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 14.77. Gef. N 14.61.

2. *m*-Nitrophenylhydrazon (aus Alkohol).

2.5 g Arabinose wurden in 15 ccm Alkohol und möglichst wenig Wasser gelöst und mit der Lösung von 2.2 g *m*-Nitrophenylhydrazin in 20 ccm Alkohol während einer halben Stunde im Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt löst sich ziemlich schwer in Alkohol. Daraus umkrystallisiert, bildet es eine rotgelbe Krystallmasse vom Schmp. 179—180°.

$C_{11}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 14.77. Gef. N 14.82.

3. *o*-Nitrophenylhydrazon (aus Alkohol).

Darstellung genau wie bei der *m*-Verbindung. Die Reaktionsmasse wurde aus Alkohol, worin der Körper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Rotgelbes Krystallpulver vom Schmp. 180°.

$C_{11}H_{15}N_6O_3$. Ber. N 14.77. Gef. N 14.80.

VII. Xylose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon.

Ich fand den Schmp. 154—155° (Alberda 156°). Dunkelgelbes Krystallpulver.

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

Die Darstellung dieses Körpers ist die für Arabinose angegebene. Das Hydrazon stellt ein gelbes Pulver dar, welches ziemlich leicht in Alkohol löslich ist.

Der Schmelzpunkt ist unscharf, da bei ca. 120° Zersetzung eintrat, und die Masse erst bei 130° geschmolzen war.

$C_{11}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 14.77. Gef. N 14.93.

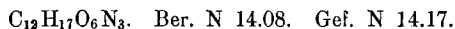
3. *o*-Nitrophenylhydrazon.

Auch nach längerem Stehen bekam ich nur einen rotbraunen Sirup, der nicht weiter verarbeitet wurde.

VIII. Rhamnose.

1. *p*-Nitrophenylhydrazon.

Ich fand den Schmp. 185° (186° nach Alberda). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Hydrazon ein rotgelbes Krystallpulver (ziemlich schwer löslich).

2. *m*-Nitrophenylhydrazon.

2.7 g Rhamnose wurden in 15 ccm Alkohol und möglichst wenig Wasser gelöst und während einer halben Stunde erhitzt. Aus Alkohol (worin es ziemlich leicht löslich ist) umkrystallisiert, stellt das Hydrazon ein rotgelbes Krystallpulver dar vom Schmp. 104—105°.

3. *o*-Nitrophenylhydrazon.

Die Darstellung ist wie für die *m*-Verbindung angegeben.

Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt das Hydrazon ein gelbes Krystallpulver dar vom Schmp. 151°.



In der folgenden Tabelle stelle ich die von mir gefundenen Schmelzpunkte der Nitrophenylhydrazone zusammen:

	<i>p</i>	<i>m</i>	<i>o</i>
I. Glucose . .	187—188°	115—116°	148°
II. Mannose . .	194—195°	126—163°	173°
III. Fructose . .	176°	—	155—156°
IV. Galaktose . .	194°	181—182°	172°
V. Sorbose . .	—	—	—
VI. Arabinose . .	181—182°	179—180°	180°
VII. Xylose . .	154—155°	(120—130°)	—
VIII. Rhamnose . .	185°	104—105°	151°

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, besitzen die *m*- und *o*-Nitrophenylhydrazone der Glykosen durchweg niedrigere Schmelzpunkte als die *p*-Nitrophenylhydrazone und sie sind im allgemeinen leichter löslich als die letzteren.

Sie sind also zur Fällung und zum Nachweis der Zuckerarten weniger geeignet als die *p*-Nitrophenylhydrazone.

Die Darstellung in alkoholischer Lösung ist jedenfalls derjenigen in Essigsäure-Lösung vorzuziehen, zumal die letztere leicht zur Bildung von Osazonen führt.

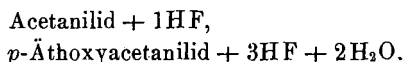
Agrikulturchemisches Laboratorium Göttingen, Oktober 1908.

575. R. F. Weinland und F. Reischle: Über Hydrofluoride einiger, zum Teil sehr schwacher, organischer Basen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1908.)

Wie der eine von uns im Verein mit H. Lewkowitz¹⁾ beobachtet hat, ist die Flußsäure befähigt, mit so schwachen Basen wie den Säureaniliden gut krystallisierte und zum Teil sehr saure Hydrofluoride zu bilden, z. B.



Es war daher möglich, daß auch sehr schwach basische Verbindungen, von denen bis jetzt keine Salze oder nur sehr unbeständige bekannt waren, mit der Flußsäure sich zu Salzen vereinigen konnten. Zu denjenigen Aminen, von denen bis jetzt keine Salze bekannt waren, gehört das Triphenylamin.

Für die Überführung der oben genannten Anilide in die flußsauren Salze hatte sich besonders eine alkoholische Flußsäure bewährt. Man kann sich vorstellen, daß sie wie wasserfreier Fluorwasserstoff wirkt. Eine selbst 70-prozentige wäßrige Säure liefert weniger saure Fluoride, als alkoholische 40-prozentige. Triphenylamin löst sich nicht in wäßriger Flußsäure. In alkoholischer, etwa 33-prozentiger Säure löst es sich zwar reichlich (in Alkohol ist es schwer löslich), aber es scheidet sich aus dieser Lösung wieder als solches aus. Löst man es dagegen in gesättigter, alkoholischer, stark rauchender Säure²⁾, so erhält man bei langsamer Abscheidung ein Monohydrofluorid in Form eines blaßgrünen Pulvers. Die Verbindung ist nicht sehr beständig. In trockenem Zustande hält sie sich zwar in einem Gläschen verschlossen längere Zeit, aber im Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure verliert sie im Laufe einiger Tage ihren Fluorwasserstoff. Hierbei geht die Farbe in dem Maße, wie die Verbindung an Flußsäure ärmer wird, von blaßgrün

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 39 [1905].

²⁾ Von W. C. Heräus in Hanau dargestellt.