

erzeugt einen gelb bis gelborangen Niederschlag, dessen Menge durch Zufügen von Alkali noch beträchtlich vermehrt werden kann.

Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 194° und sublimiert bei 198°.

0.1494 g Sbst.: 0.3106 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₄N₂ (234.12). Ber. C 56.38, H 4.31.

Gef. » 56.70, » 4.10.

260. Oscar Adler: Über Verbindungen des Benzidins mit Zuckern, nebst einem Anreicherungsverfahren für Fructose.

[Aus dem Pharmakologischen Institut der Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 1. Mai 1909.)

Während die Verbindungen von Zuckern mit Anilin schon seit längerer Zeit bekannt sind, sind analoge Verbindungen des Benzidins mit Zuckerarten noch nicht dargestellt worden. Ein Glykose-anilid erhielt zuerst Schiff¹⁾, jedoch nur in amorpher Form, durch Verschmelzen der Komponenten; die krystallisierte Verbindung wurde von Sorokin²⁾ in guter Ausbeute dargestellt durch Erhitzen der Bestandteile in alkoholischer Lösung.

In analoger Weise gewann Sorokin³⁾ ein Glykose-*p*-toluid und ferner die entsprechenden Verbindungen der Fructose. Ein krystallisiertes Rhamnose-anilid erhielten Rayman und Kruis⁴⁾. Auch eine Anzahl von Verbindungen von Zuckern mit Diaminen⁵⁾ sind dargestellt worden.

Die Verbindungen des Benzidins mit Glykose, Arabinose und Maltose habe ich anlässlich einer Studie über die pharmakologische Wirkung des Benzidins⁶⁾ und seiner Derivate dargestellt. Mit Fructose erhielt ich keine krystallisierte Verbindung.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser Stoffe erinnern sehr an die der entsprechenden Anilide. Gleich diesen werden sie gebildet

¹⁾ Schiff, diese Berichte **4**, 908 [1871]. Ann. d. Chem. **140**, 123 und **154**, 30.

²⁾ Sorokin, diese Berichte **19**, 513 [1886] und **20**, 783 Ref. [1887]. Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 391.

³⁾ Sorokin, Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 291.

⁴⁾ v. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, S. 182. Braunschweig 1904.

⁵⁾ v. Lippmann, l. c. S. 540.

⁶⁾ Adler, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **58**, 167 [1908].

durch Kochen der Komponenten in alkoholischer Lösung. Sie bilden in reinem Zustande weiße, leichte, krystallinische Pulver, die in kaltem absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leichter löslich, in Äther dagegen unlöslich sind. In Wasser lösen sie sich zum Teil, die Lösungen trüben sich aber bald unter Abscheidung von Flocken.

Die Benzidin-Zucker-Verbindungen verhalten sich bei zahlreichen Reaktionen entsprechend ihren Bestandteilen. Ihre Lösungen reduzieren Kupfer- und Wismutsalze beim Erwärmen in alkalischer Lösung. Die Glykoseverbindung vergärt mit Hefe. Durch Eisenchlorid und Bromwasser treten die für Benzidin charakteristischen Färbungen auf. Schwefelsäure spaltet Benzidin als unlösliches Sulfat ab, wodurch die Zucker wieder in Freiheit gesetzt werden.

Das erhaltene Di-glykose-benzidid ist stark linksdrehend, Di-maltose-benzidid rechtsdrehend, das aus Arabinose dargestellte Di-arabinose-benzidid inaktiv.

Mit Fructose konnte unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen keine krystallisierte Verbindung erhalten werden, selbst wenn bis zur Sirupkonsistenz eingeengt wurde. Dieses unterschiedliche Verhalten der Fructose gegenüber der Glykose kann man dazu verwenden, um in Gemischen von Traubenzucker und Fruchtzucker den letzteren anzureichern. Durch Behandeln des alkoholischen Gemisches von Traubenzucker und Fruchtzucker mit Benzidin in der Wärme und nachheriges Einengen gelingt es schließlich, den größten Teil der vorhandenen Glykose als Di-glykose-benzidid auszufällen. In dem durch Absaugen erhaltenen Filtrate wird überschüssiges Benzidin durch Schwefelsäure quantitativ gefällt. Geringe Mengen etwa noch gelöster Diglykose-benzidid-Verbindungen werden in die Komponenten gespalten und das freie Benzidin gleichzeitig mit gefällt. Das Filtrat von Benzidinsulfat bildet eine linksdrehende Lösung von Fructose, die nur eine geringe Beimengung von Glykose enthält.

Experimenteller Teil.

Di-glykose-benzidid.

3.6 g Glykose und 1.8 g Benzidin wurden in 200 ccm 96-prozentigem Alkohol gelöst und am Wasserbade unter Rückfluß durch 3 Stunden erhitzt. Sodann wurde ungefähr die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rest, gut bedeckt, über Nacht der Krystallisation überlassen. Das abgeschiedene Produkt wurde abgesaugt und mit kaltem 96-prozentigem Alkohol nachgewaschen. Hierbei ist völliges Abtrocknen des Alkohols auf der Nutsche zu vermeiden, da sich die Krystalle unter Aufnahme von Luftfeuchtigkeit in eine braune Schmiere

umwandeln können. Beim Trocknen der Substanz im Vakuum-exsiccator tritt, wenn Spuren von Verunreinigungen zugegen sind, leicht Grünfärbung ein, besonders an der Oberfläche der trocknenden Masse.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus 96-prozentigem Alkohol mehrmals umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Weiße, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Häufig fällt die Substanz in Form von kugeligen Konglomeraten aus. Sie schmilzt bei 127°, unscharf nach vorheriger Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem absolutem Alkohol, leichter löslich in Pyridin und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und in Petroläther.

Die Lösung in verdünntem Alkohol oder in Neubergschem¹⁾ Pyridin-Alkohol-Gemisch ist stark linksdrehend. Die Substanz wird durch Hefe vergoren. Der Geschmack des Stoffes ist ein indifferent pulvriger.

0.1583 g Sbst.: 0.3279 g CO₂, 0.0910 g H₂O. — 0.3723 g Sbst.: 19.7 ccm N (24°, 748 mm). — 0.2958 g Sbst.: 14.3 ccm N (17°, 744 mm).

C₂₄H₃₄O₁₀N₂. Ber. C 56.69, H 6.29, N 5.51.

Gef. » 56.49, » 6.43, » 5.83, 5.45.

Di-arabinose-benzidid.

1 g Arabinose (Schuchardt) und 0.57 g Benzidin wurden in 150 ccm 96-prozentigem Alkohol durch 3 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Von der in geringer Menge vorhandenen, am Glase haftenden Schmiere wurde abgegossen, die klare Flüssigkeit zur Krystallisation in kaltes Wasser gestellt und daselbst ruhig belassen. Die Schmiere wurde mit etwas Alkohol ausgekocht und die erhaltenen Lösungen gesondert zur Krystallisation gestellt. Ausbeute 0.5 g.

Leichtes, gelblich verfarbtes, mikrokrystallinisches Pulver von indifferentem Geschmack. Schmilzt bei ungefähr 86°, unscharf, unter Bräunung. Wenig löslich in kaltem Wasser und in kaltem absolutem Alkohol, leichter löslich in verdünntem Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. Die Lösung in 50-prozentigem Alkohol erwies sich als optisch-inaktiv. Diese Lösung trübt sich beim Stehen auch in verschlossenen Gefäßen und scheidet schließlich Flocken aus. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung der Arabinoso-benzidin-Verbindung läßt sich nach einigem Stehen schon in der Kälte Benzidinsulfat zur Abscheidung bringen.

0.4479 g Sbst.: 24.1 ccm N (15°, 734 mm).

C₂₂H₂₈O₈N₂. Ber. N 6.25. Gef. N 6.16.

¹⁾ Neuberg, diese Berichte **32**, 3384 [1899].

Di-maltose-benzidid.

7.2 g Maltose und 1.8 g Benzidin wurden in 100 ccm 96-prozentigem Alkohol durch 3 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde hernach etwas eingeeengt und sodann der Krystallisation überlassen. Weißes, mikrokristallinisches Pulver von indifferentem Geschmack. Schmilzt bei etwa 175° (unscharf) nach vorhergehender Sinterung.

In Wasser löst sich die Substanz ziemlich leicht, doch trübt sich die Lösung bald unter Abscheidung von Flocken, welche weder durch Zusatz von viel Wasser noch von reichlich Alkohol in Lösung zu bringen sind. In kaltem Alkohol löst sich die Verbindung wenig, ziemlich leicht in heißem, nicht in Äther.

Die wäßrige Lösung ist rechtsdrehend. Die frisch bereitete Lösung dreht viel stärker rechts als eine ältere Lösung. 0.1500 g Substanz, auf 15 ccm Wasser von 20° aufgefüllt, ergaben 16 Stunden nach Herstellung der Lösung

$$\alpha^{20} = + 13'.$$

Dieser Wert war etwa schon eine Stunde nach der Herstellung erreicht. Unmittelbar nach Bereitung der Lösung war der Drehungswinkel etwa doppelt so groß.

0.1891 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{36}H_{52}O_{20}N_2$. Ber. N 3.36. Gef. N 3.36.

Benzidin-Bestimmung: 0.1252 g Di-maltose-benzidid wurden in 10 ccm Wasser gelöst, die gleiche Menge 96-proz. Alkohols zugesetzt und nun mit Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt. Nun wurde 5 Minuten vorsichtig über freier Flamme, sodann 15 Minuten am Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen fällt Benzidinsulfat aus. Nicht selten bildet sich eine übersättigte Lösung; durch allmähliches Zusetzen von 96-proz. Alkohol und Anreiben erhält man alsbald die Fällung. Der Niederschlag von Benzidinsulfat wurde durch 12 Stunden absetzen gelassen, hernach auf ein gewogenes Filter gebracht, mit wenig Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 110° zur Gewichtskonsistenz getrocknet.

Benzidinsulfat: Ber. 0.0424 g. Gef. 0.0404 g.

Mit Fructose konnte, wie erwähnt, eine kristallinische Verbindung nicht erhalten werden, selbst bei 6-stündigem Erhitzen der Komponenten und nachherigem allmählichem Einengen bis zur Sirupkonsistenz. Dieses Verhalten habe ich dazu verwendet, um in Gemischen von Glykose und Fructose die letztere Zuckerart anzureichern. Bei richtiger Durchführung wird die vorhandene Glykose fast ganz als Di-glykose-benzidid entfernt, und es bleiben nur Spuren von Glykose in Lösung. Auf diese Weise wurden aus stark rechtsdrehenden Gemischen linksdrehende Lösungen erhalten, die fast ausschließlich aus Lävulose bestanden.

Im speziellen Falle wurde folgendermaßen vorgegangen: Die alkoholische Lösung des Gemisches von Glykose und Fructose wurde mit soviel Benzidin versetzt als der Menge des Gesamtzuckers entsprach (1.8 Teile der Hexose entsprechen 1.84 Teilen Benzidin). Nur wurde durch 3 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, sodann $\frac{2}{3}$ des Alkohols abdestilliert und der Rest durch 12 Stunden bedeckt der Krystallisation überlassen. Von dem ausgeschiedenen Di-glykose-benzidid wurde scharf abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, die Lösung hierauf am Wasserbade auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengt und nochmals durch 12 Stunden zur Krystallisation gestellt. Von der ausgeschiedenen Substanz wurde wiederum scharf abgesaugt und mit möglichst wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. In dem erhaltenen Filtrat wurde der größte Teil des Alkohols am Wasserbade abgedampft und der Rückstand in nicht zu wenig Wasser aufgenommen. Hierbei fiel die Hauptmenge des überschüssigen Benzidins und eventuell vorhandene Schmiere als voluminöse Masse aus. Diese wurde zur Auslaugung der vorhandenen Fructose mit Wasser kräftig verrieben, sodann scharf abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Im Filtrat wurde mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses das noch vorhandene Benzidin ausgefällt und Reste etwa gelösten Di-glykose-benzidids zersetzt. Nach kurzem Stehen wurde filtriert. Das meist farblose, linksdrehende Filtrat enthält Fructose, der nur kleine Mengen Glykose beigemeugt sind.

Dieses Verfahren ist auch für den Harn verwendbar, doch ist hierzu die Herstellung eines möglichst gereinigten Alkoholextrakts des Harns erforderlich. Tatsächlich gelang es, aus Harnen, die neben Fructose in überwiegender Menge Glykose enthielten, nach dem angegebenen Verfahren Fructose zu isolieren.

**261. Martin Freund und Georg Bode:
Über die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf
Halogenammoniumverbindungen¹⁾.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut des Physikalischer Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. April 1909.)

»Läßt man Grignard-Lösungen auf solche Salze einwirken, die durch Alkali in Pseudobasen übergehen, so entstehen neue Körper, die sich von den Pseudobasen durch Ersatz des Hydroxyls gegen einen Kohlenwasserstoffrest herleiten.«

¹⁾ vergl. Georg Bode, Inaug.-Dissert., Gießen 1909.