

0.2180 g Sbst.: 0.2095 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2Cl_2$ . Ber. Cl 24.03. Gef. Cl 23.76.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Anhydrid in das Kaliumsalz der *p*-Chlorbenzoesäure übergeführt, die auf Zusatz von Mineralsäure in farblosen Krystallen ausfällt. Die Säure hat die von Beilstein und Schlun<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt unter Bräunung bei 236° und läßt sich sublimieren.

b) Die Abspaltung der Äthylidengruppe geschieht in der oben beschriebenen Weise. Dabei erhält man das

*α-p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin-chlorhydrat,  
 $C_6H_5 \cdot N(NH_2HCl)CO \cdot C_6H_4Cl$ ,

nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 192—193°.

0.0918 g Sbst.: 0.0916 g AgCl.

$C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$ . Ber. Cl 25.05. Gef. Cl 24.67.

Die aus diesem Chlorhydrat durch Natriumcarbonat oder -acetat frei gemachte Base, das

*α-p*-Chlorbenzoyl-phenylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot N(NH_2)CO \cdot C_6H_4Cl$ ,  
 krystallisiert aus 50-proz. Alkohol in farblosen, spitzwinkligen Rhomben vom Schmp. 128—129°.

0.1426 g Sbst.: 14.70 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$ . Ber. N 11.36. Gef. N 11.57.

Berlin, Juli 1910.

### 354. H. Schulze:

#### Zur Kenntnis der Stachyose und der Lupeose.

(Eingegangen am 7. Juli 1910.)

Die im Jahre 1890 von A. von Planta und mir<sup>2)</sup> in den Stachysknollen entdeckte Stachyose, für die wir, jedoch mit Vorbehalt, die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} + 3H_2O$  aufstellten, ist später von Tanret<sup>3)</sup> für identisch mit dem aus Eschen-Manna von ihm dargestellten Tetra-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **133**, 243 [1865].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 1692 [1890], sowie Landwirtsch. Versuchsstationen Bd. XL, S. 277.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **134**, 1586; Bull. soc. chim. [3] **27**, 947, sowie Compt. rend. **136**, 1569. Tanret bezeichnete dieses Kohlehydrat anfangs als Mannatetrose.

saccharid,  $C_{24}H_{42}O_{21} + 4H_2O$ , erklärt worden. Die Stachyose liefert bei der Hydrolyse ein Gemenge von Galaktose, Traubenzucker und Fructose; und zwar besteht, wie aus der Schleimsäure-Ausbeute zu schließen ist, die Hälfte dieses Gemenges aus Galaktose. Dieser Umstand sprach gegen die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$ . Wahrscheinlicher waren die Formeln  $C_{24}H_{42}O_{21}$  und  $C_{36}H_{64}O_{33}$ ; beide wurden von A. von Planta und mir<sup>1)</sup> für zulässig erklärt. Daß wir keine dieser beiden Formeln in später erfolgten Publikationen verwendeten, hat seinen Grund darin, daß eine bald nach der Entdeckung der Stachyose ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung am besten der Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$  entsprach. Später ist die Molekulargewichtsbestimmung unter Verwendung von drei krystallisierten Stachyose-Präparaten nach dem kryoskopischen Verfahren in unserem Laboratorium wiederholt worden; auch die dabei erhaltenen Resultate entsprachen am besten der Formel  $C_{18}H_{32}O_{16}$ . Trotzdem muß es im Hinblick auf die Schleimsäureausbeute, sowie auf die von Tanret gemachte Beobachtung, daß die Stachyose beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure unter Abspaltung von Fructose in ein Trisaccharid übergeht, für höchst wahrscheinlich erklärt werden, daß die Stachyose ein Tetrasaccharid ist. Warum die Molekulargewichtsbestimmung ein abweichendes Resultat lieferte, vermögen wir freilich zurzeit nicht zu erklären.

Die auf Veranlassung von A. von Planta und mir von C. Schall ausgeführte krystallographische Untersuchung der Stachyose hatte wegen schlechter Ausbildung der bezüglichen Krystalle hinsichtlich des Krystallsystems eine Entscheidung nicht gegeben; doch wurde es als möglich bezeichnet, daß die Krystalle asymmetrisch seien. Später erhielt ich weit besser ausgebildete Krystalle und konnte letztere auch ohne Schwierigkeit umkrystallisieren<sup>2)</sup>. Eine auf meine Bitte von meinem Kollegen, Prof. U. Grubenmann ausgeführte Untersuchung ergab, daß sie dem rhombischen Krystallsystem angehören — dem gleichen System also, in welchem das aus Mannä dargestellte Tetrasaccharid krystallisiert.

Die aus dem Samen von *Lupinus luteus* und *Lupinus angustifolius* von uns dargestellte Lupeose<sup>3)</sup> stimmt im spezifischen Dre-

1) Man vergl. diese Berichte 23, 1695 [1890], Anmerkung 2.

2) Wenn man die Stachyose in der vierfachen Menge Wassers löst, die Lösung mit so viel Alkohol versetzt, daß nach dem Umrühren eine Trübung bleibt und in die Flüssigkeit sodann einige Stachyosekrystalle bringt, so scheiden sich nach einiger Zeit an den Wandungen und am Boden des Gefäßes Krystalle aus. Auch die durch Alkohol gefällte Stachyose ließ sich in dieser Weise wenigstens partiell in Krystallform überführen.

3) Diese Berichte 25, 2213 [1892], sowie Landwirtsch. Versuchsstationen, Bd. 41, S. 207. Die Lupeose ist ursprünglich  $\beta$ -Galactan genannt worden.

bungsvermögen, sowie in Bezug auf die Schleimsäure-Ausbeute fast ganz mit der Stachyose überein, konnte aber bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden. Bei der Hydrolyse lieferte sie Galaktose und Fructose; daß daneben noch eine dritte, und zwar eine rechtsdrehende, Zuckerart entstand, konnte für wahrscheinlich erklärt werden. Doch gelang es damals nicht, unter den beim Erhitzen mit Salpetersäure entstandenen Produkten Zuckersäure, das Oxydationsprodukt des Traubenzuckers, nachzuweisen. Versuche, die wir jetzt unter Verwendung von zwei Lupeose-Präparaten und unter genauer Befolgung der von B. Tollens gegebenen Vorschriften ausführten, gaben aber ein positives Resultat. Es gelang uns, ein schwer lösliches Kaliumsalz darzustellen, das im Aussehen und Verhalten mit saurem, zuckersaurem Kalium übereinstimmte. Der Silbergehalt des daraus mittels Silbernitrat dargestellten Silbersalzes wurde in drei Bestimmungen zu 50.43 %, 50.60 % und 50.68 % gefunden, während die Theorie für zuckersaures Silber 50.9 % Silber verlangt. Die Lupeose liefert also bei der Hydrolyse die gleichen Produkte, wie die Stachyose. Da sie bei der Oxydation ebensoviel Schleimsäure liefert, wie die Stachyose, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sie ebenfalls ein Tetrasaccharid ist (eine Formel mit 24 Atomen C ist früher schon von uns als möglich für die Lupeose hingestellt worden).

Die früher von uns untersuchten Lupeosepräparate sind durch wiederholte Fällung mit Alkohol aus wäßriger Lösung gereinigt worden. Die von mir gemachte Beobachtung, daß die Lupeose in Methylalkohol weit löslicher ist, als in Äthylalkohol, veranlaßte uns, noch ein anderes Verfahren zu Hilfe zu nehmen. Wir gossen eine wäßrige Lupeoselösung in Methylalkohol, entfernten die dabei entstandene Fällung durch Filtration und versetzten das Filtrat mit absolutem Alkohol, wobei noch ein starker Niederschlag entstand; dieser wurde abfiltriert und über Schwefelsäure getrocknet. Für das spezifische Drehungsvermögen des so erhaltenen Präparates, bestimmt in ca. 5-prozentiger wäßriger Lösung bei 17—18°, wurde  $[\alpha]_D = +148.0^\circ$  gefunden<sup>1)</sup>. Diese Zahl übersteigt etwas die früher gefundenen Werte ( $[\alpha]_D = +138 - 144^\circ$ ), woraus man wohl auf größere Reinheit des jetzt untersuchten Präparats schließen darf. Wahrscheinlich enthielten die früher dargestellten Präparate eine Beimengung, die zusammen mit einem Teil der Lupeose in die durch Methylalkohol hervorge-

<sup>1)</sup> Berechnet für die wasserfreie Substanz. Der Wassergehalt des bezüglichen Präparats wurde durch Trocknen im Wasserstoffströme bei 100° bestimmt.

brachte Fällung übergang. Zu erwähnen ist hier noch, daß wir auf dem gleichen Wege ein aus den Samen von *Phaseolus vulgaris* dargestelltes Kohlenhydratpräparat in 2 Teile von ungleichem Drehungsvermögen zerlegen konnten. Für den durch Methylalkohol aus wäßriger Lösung gefällten Teil wurde  $[\alpha]_D = +104.7^\circ$ , für den aus dem Filtrat durch Äthylalkohol gefällten dagegen  $[\alpha]_D = +136^\circ$  gefunden. Das spezifische Drehungsvermögen des letzteren Präparats stieg, nach nochmaliger Reinigung auf dem gleichen Wege auf  $+140.5^\circ$ ) — eine Zahl, die dem für Lupeose gefundenen Werte naheliegt. Da dieses Präparat bei der Oxydation mittels Salpetersäure ungefähr 38 % Schleimsäure lieferte<sup>2)</sup>, so ist es sehr wahrscheinlich, daß hier Lupeose vorlag, die auf dem beschriebenen Wege, wenn auch wohl nicht vollständig, von einem schwächer drehenden Kohlenhydrat getrennt werden konnte. Auch die Samen von *Phaseolus vulgaris* scheinen also Lupeose zu enthalten.

Obwohl die Lupeose in verschiedenen Punkten mit der Stachyose übereinstimmt, kann sie doch nach unserem gegenwärtigen Wissen nicht für identisch mit letzterer erklärt werden, denn wir konnten sie auf den Wegen, die bei der Stachyose zum Ziele führen, nicht in Krystallform überführen. Daß die Lupeose eine einheitliche Substanz ist, kann zwar nicht für sicher, aber doch für wahrscheinlich erklärt werden. Denn wir erhielten bei Darstellung dieses Kohlenhydrats aus verschiedenen Samen und nach verschiedenen Methoden Präparate, die nur geringe, durch das Vorhandensein kleiner Beimengungen erklärbare Abweichungen im Drehungsvermögen zeigten und bei der Oxydation annähernd die gleichen Schleimsäuremengen lieferten. Ob man die Lupeose, gleich der Stachyose, durch Erhitzen mit Essigsäure in Fructose und ein Trisaccharid spalten kann, soll noch untersucht werden<sup>3)</sup>, ebenso auch das Verhalten der Lupeose gegen Enzyme<sup>4)</sup>.

1) Alle diese Zahlen beziehen sich auf die wasserfreie Substanz der Präparate und auf ca. 5-prozentige wäßrige Lösungen.

2) Die Bestimmung wurde nach der von Tollens gegebenen Vorschrift ausgeführt.

3) Ein vorläufiger Versuch zeigte uns, daß beim Erhitzen der Lupeose mit verdünnter Essigsäure eine reduzierende Zuckerart entstand, die wahrscheinlich Fructose war.

4) Die interessanten Beobachtungen, welche C. Neuberg, in Verbindung mit T. Marx und S. Lachmann über das Verhalten der Raffinose und der Stachyose gegen Enzyme gemacht hat (Biochem. Ztschr. **3**, 519 u. 539, sowie **24**, 171), lassen es wünschenswert erscheinen, auch das Verhalten der Lupeose gegen Enzyme zu untersuchen.

Die Versuche mit Lupeose, deren Resultate an anderer Stelle ausführlicher veröffentlicht werden sollen, habe ich unter Mitwirkung von U. Pfenninger ausgeführt.

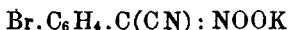
Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

**355. Wilhelm Wislicenus und Max Fischer:  
Über die Kondensation von Äthylnitrat mit *o*-Brombenzyl-  
cyanid.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. Juli 1910.)

Äthylnitrat kondensiert sich unter dem Einflusse von Natriumäthylat mit *o*-Brombenzylcyanid etwas weniger glatt als mit dem entsprechenden *para*-Derivat<sup>1)</sup>. Durch die Anwendung von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel gelang es indessen, eine gute Ausbeute der Kaliumverbindung des *o*-Bromphenyl-isonitro-acetonitrils



zu erhalten. Diese ist durch einen ähnlichen Reaktionsreichtum ausgezeichnet wie die früher beschriebenen analogen Substanzen<sup>2)</sup>. Aus der freien Verbindung wird leicht salpetrige Säure abgespalten, während die Cyangruppe intakt bleibt; unter Zusammentreten zweier Reste<sup>3)</sup> entsteht dann das *o,o'*-Dibrom- $\alpha, \alpha'$ -dicyan-stilben. In alkalischer Lösung haftet die Isonitrogruppe fester, dagegen geht beim Kochen die Cyangruppe heraus, und man erhält die Natriumverbindung des *o*-Bromphenyl-nitromethans. Bei stärkerem Erhitzen der alkalischen Lösung wird auch die Isonitrogruppe in Form von Natriumnitrit abgeworfen: es bildet sich *o,o'*-Dibrom-stilben; Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd verwandeln die Cyangruppe in die Carbonamidgruppe. Durch Behandeln mit Brom und darauf folgende Abspaltung von Stickoxyd und Brom aus dem Einwirkungsprodukt kann man *o*-Brombenzoyl-cyanid darstellen. Durch Reduktion erhält man die *o*-Bromphenylamido-essigsäure.

Um das *o*-Brombenzyl-cyanid in möglichst einfacher Weise als Ausgangsmaterial zu gewinnen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4121 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 1755 [1902]; **36**, 1194 [1903]; **38**, 502 [1905].

<sup>3)</sup> Über die Neigung der in der Methylgruppe substituierten Toluol-derivate, durch Zusammentritt zweier Moleküle Dibenzyl-derivate zu bilden, vergl. Bamberger, diese Berichte **19**, 2639 [1886].