

Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf in Alkohol suspendiertes hydrazincarbon-saures Hydrazin verwandeln sich bei tüchtigem Durchschütteln die Tröpfchen in farblose Krystallnadeln. Ebenso läßt sich das Salz darstellen durch Überleiten von Ammoniakgas über trockne Hydrazincarbon-säure in einer Glasröhre in dünner Schicht; unter Erwärmung entsteht zuerst eine klebrige Masse, die aber schließlich hart und trocken wird. Im verschlossenen Gefäß hält sich das Salz unverändert, aber an der Luft verliert es unter Zerfließen schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen auf 50–60° alles Ammoniak. Von einer Analyse mußte der großen Unbeständigkeit wegen abgesehen werden.

Nach dem Erhitzen in kleinen, 6–8 ccm fassenden Röhrchen wurde auf dem Wasserbad das Ammoniak vertrieben, dann durch Salzsäure die Hydrazincarbon-säure zersetzt, die Lösung mit Bariumcarbonat eingedampft und mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug hinterließ eine trockne, krystallinische Masse von Semicarbazid, das nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 95° aufwies.

Hydrazin-carbonsaures Ammonium g	Temperatur	Versuchs-dauer Std.	Ausbeute an Semicarbazid g	Ausbeute in Prozenten um-gesetzten Carbaminats
2.1	110°	20	0.62	36.6
2.25	120°	20	0.93	51.2
2.05	120°	40	0.85	51.4
1.8	130°	20	0.63	43.4
2.0	145°	20	0.35	21.7

Basel, Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

465. Karl Stutz:

Über das Anhydrisierungsprodukt der Mandelsäure.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

Mandelsäure liefert bei der Abspaltung von Wasser eine amorphe, glasige Masse, die schon verschiedentlich beschrieben worden ist. J. Biedermann¹⁾ stellte den Körper dar durch sechsstündiges Kochen von Mandelsäure mit Essigsäureanhydrid, während C. A. Bischoff und P. Walden²⁾ die glasige Substanz durch Erhitzen der Mandelsäure auf 200–205° bereiteten; vor kurzem erhielt H. Staudinger³⁾ das Produkt beim vorsichtigen Erhitzen von Mandelsäure im Vakuum.

¹⁾ B. 24, 4083 [1891].

²⁾ A. 279, 118 [1894].

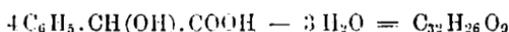
³⁾ B. 44, 545 [1911].

Ich habe nun beobachtet, daß Mandelsäure schon durch Erwärmen im Trockenschrank anhydriert werden kann, wenn man ihr etwas Schwefelsäure zusetzt.

Reine Mandelsäure wurde mit 5% reiner Schwefelsäure¹⁾ vermischt und im Dampftrockenschrank während 8 Stunden auf 93° erhitzt. Es entsteht ein zähflüssiger, klarer Sirup, der beim Erkalten im Exsiccator zu einer glasartigen Masse erstarrt. Bei Anwendung geringerer Mengen von Schwefelsäure ist längeres Erhitzen nötig, z. B. mit 1% Schwefelsäure 20 Stunden. Die Anhydrierung gelingt bei längerer Versuchsdauer übrigens schon bei 80°. Auch Salzsäure ist imstande, die Wasserabspaltung zu vermitteln; mit einem Zusatz von 10% Salzsäure wurde in 20 Stunden bei 92° der gleiche Sirup erhalten.

Der glasig erstarrte Sirup ist in Wasser und in Natriumcarbonatlösung in der Kälte unlöslich, in Äther löslich. C. A. Bischoff und P. Walden fanden ihr Produkt in Äther unlöslich, während J. Biedermann es aus einer ätherischen Lösung gewann.

Die Elementaranalysen (mit Berücksichtigung des Schwefelsäuregehaltes) gaben Werte, die sich am besten mit einem nach der Gleichung



entstandenen Anhydrid vereinigen lassen.

0.2509 g Subst.: 0.6353 g CO₂, 0.1119 g H₂O. — 0.2681 g Subst.: 0.6780 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.2545 g Subst.: 0.6493 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₉. Ber. C 69.31, H 4.69.

Gef. » 69.06, 68.97, 69.58, » 4.99, 5.18, 5.03.

Das Lactid (C₈H₆O₄)₂ würde verlangen C 71.62% und H 4.51%.

Durch Kochen mit überschüssiger *n*-Natronlauge wurde das glasige Produkt schließlich völlig gelöst. Titriert man dann mit *n*-Salzsäure zurück, so läßt sich das Äquivalentgewicht des Anhydrids bestimmen, das ebenfalls mit der Formel C₃₂H₂₆O₉ im Einklang steht.

3.56 g der im Vakuum getrockneten Substanz verbrauchten 25.9 cem *n*-Natronlauge.

C₃₂H₂₆O₉ Äquivalentgewicht. Ber. 138.55. Gef. 137.0.

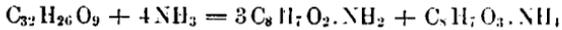
(C₈H₆O₄)₂ » » 134.06.

Dennoch trage ich Bedenken, dem glasigen Anhydrid die Formel C₃₂H₂₆O₉ zuzuschreiben. Denn bei der Einwirkung von Ammoniak gewann ich daraus mehr Mandelsäureamid, als dieser Formel entspricht. Es ist unnötig, diese Reaktion durch Erhitzen in einer Druckflasche zu vollziehen, wie Biedermann vorschreibt. Wenn man das frisch bereitete, noch warme, zähflüssige Anhydrid mit konzentriertem

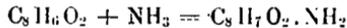
¹⁾ Zugesezt in Form der abgemessenen Menge doppeltnormaler Schwefelsäure.

wäßrigem Ammoniak übergießt, so löst es sich nach kurzer Zeit, und nach etwa zwei Stunden scheiden sich Krystalle von Mandelsäureamid aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein sind und den Schmp. 131—132° zeigen.

11.71 g Mandelsäure wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure im Trockenschrank in das Anhydrid übergeführt, das seinerseits beim Behandeln mit Ammoniak 9.60 g Mandelsäureamid gab. Nach der Gleichung:



wären nur 8.72 g Amid zu erwarten, nach der Gleichung



aber 11.63 g.

Entweder sind, ähnlich wie bei der Salicylsäure, eine Reihe verschiedener Anhydrierungsprodukte möglich, und der glasartige Stoff ist ein Gemisch derselben¹⁾. Oder es liegt das eigentliche Lactid der Mandelsäure vor, das aber wegen seiner amorphen Beschaffenheit sich vom letzten Rest des abgespaltenen Wassers nicht befreien läßt. Die angegebene einfache Darstellungsmethode wird die weitere Untersuchung des Körpers sehr erleichtern.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

466. M. Nierenstein und Muriel Wheldale: Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. I. Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Quercetins.

(Eingegangen am 20. November 1911.)

Alle roten, violetten und blauen Blütenfarbstoffe werden der sog. Anthocyanin-Gruppe eingereiht²⁾. Sie geben die für diese Gruppe charakteristischen Farbenreaktionen: Blaugrün mit Alkalien und Rot mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Anthocyane werden als Oxydationsprodukte der Gerbstoffe angesehen, außerdem scheint auch ein genetischer Zusammenhang zwischen den gelben Pflanzenfarbstoffen: den Flavonen und Xanthonen, und dem Anthocyanin zu

¹⁾ Als solches fassen ihn Bischoff und Walden auf, deren Analysenzahlen (C 69.36% und 69.98%, H 4.71% und 4.96%) den meinigen sehr nahe liegen.

²⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen 1, 471. Vergl. auch V. Grafe, Studien über das Anthocyan. III. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. CXX, Abtlg. I, Juni 1911. (Diese Arbeit gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Publikationen über Anthocyane.)