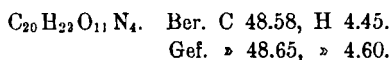


Der Hantzschsche Ester.

Es ist bekannt, daß der *Dihydro-kollidin-dicarbonssäure-diäthylester* (Hantzschscher Ester) durch Oxydationsmittel sich leicht in die entsprechende Pyridinverbindung verwandeln läßt. Es schien uns nun interessant, zu untersuchen, ob unter dem Einfluß des Lichtes auch eine Autooxydation statthabe. In der Tat ist dem so.

Wir haben während des verflossenen Sommers eine Flasche von 5 l Inhalt, mit Sauerstoff gefüllt, die 20 g feingepulverten Hantzschschen Ester suspendiert in 100 ccm Wasser enthielt, belichtet. Nach und nach konnten wir beobachten, daß die charakteristische Fluoreszenz der gepulverten Masse zum Teil verschwand. Beim Aufarbeiten des belichteten Produkts löste sich der nicht mehr fluoreszierende Anteil in verdünnter Salzsäure. Der unlösliche, unverändert gebliebene Rest betrug 12.5 g. Aus der salzsauren Verbindung (4.9 g) stellten wir das Pikrat des Kollidin-dicarbonssäureesters dar, der bei der Autooxydation entstanden war. Es schmolz bei 164° und ergab bei der Analyse:



Auch diesmal wurden wir aufs beste von Hrn. Dr. Fedro Pirani unterstützt, dem dafür zu danken uns eine angenehme Pflicht ist.

Bologna, 25. Mai 1912.

237. J. d'Ans und W. Frey: Direkte Darstellung organischer Persäuren.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

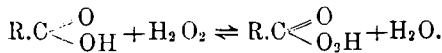
(Eingegangen am 8. Juni 1912.)

Die Arbeiten des einen von uns¹⁾ über Derivate des Wasserstoff-superoxydes sind nunmehr auch auf organische Verbindungen ausgelehnt und zunächst die direkte Synthese der einfachsten organischen Persäuren mittels reinem Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt worden. Mit W. Friederich wurde bereits über vorläufige Versuche zur Darstellung von Peressigsäure aus Acetylchlorid und 100-prozentigem H₂O₂ kurz berichtet. Wenn auch die ersten Versuche schon ein nicht ungünstiges Ergebnis geliefert hatten, so erschien es doch wünschenswert, angesichts des heftigen, unangenehmen Verlaufs der Reaktion, die

¹⁾ B. 43, 1880—1882 [1910]; Z. a. Ch. 73, 325—459 [1912]; Z. El. Ch. 17, 849—851 [1911].

nicht gefahrlos ist, einen anderen bequemeren Weg zur Durchführung der Synthesen zu suchen.

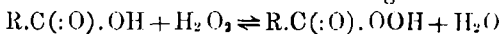
Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Persäuren beruht auf dem doppelten Umsatz von Säure mit Wasserstoffsperoxyd:



Ein bekanntes und wohluntersuchtes Beispiel ist die Bildung der Sulfomonopersäure (Carosche Säure) aus Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd. Bei einigen anorganischen Säuren geht diese Persäurebildung sogar in verdünnten Hydroperoxydlösungen schon sehr weit. Die Persäuren des Chroms und anderer, besonders diesem verwandter, Elemente (Va, Ur, Mo u. s. w.) werden auf diesem Wege stets dargestellt.

Auffällig ist, daß kein Fall einer direkten Persäurebildung aus einer organischen Säure und Hydroperoxyd bekannt ist; ja Clover und Richmond¹⁾, welche die Hydrolyse der Persäuren genau untersucht haben, behaupten, daß eine Umkehrung dieses Vorganges, also Bildung von Persäuren aus organischer Säure und Wasserstoffsperoxyd, nicht stattfindet. Gelegentlich wurde mit W. Friederich die Beobachtung gemacht, daß beim Stehenlassen von Eisessig mit konzentriertem Wasserstoffsperoxyd sich geringe Mengen von Peressigsäure bilden. Weiter hatten wir auch die Bildung von Peressigsäure aus Caroscher Säure und Eisessig nachweisen können, die bereits von v. Baeyer und Villiger²⁾ erwähnt wird.

Diese Beobachtungen und daran geknüpfte Überlegungen führten zur Vermutung, daß das Ausbleiben der Persäurebildung aus Essigsäure und Wasserstoffsperoxyd nur auf eine besonders große Trägheit der Reaktion zurückzuführen sei. Ein Katalysator mußte in diesem Falle helfen. Selbstverständlich war es dann, zunächst zur Schwefelsäure zu greifen. Gleich die ersten Versuche ergaben recht erfreuliche Ergebnisse. Bei Anwendung von 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd und 1 Mol. Säure ist die gebildete Menge an Persäure schon eine recht erhebliche³⁾. Genauer wurden diese Verhältnisse zunächst an den einfachsten organischen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und Buttersäure quantitativ verfolgt und führten schließlich zu einem recht brauchbaren Verfahren zur Darstellung der reinen Persäuren. Die Umsetzung



¹⁾ Am. 29, 179--203; C. 1903, I, 958.

²⁾ B. 33, 2483 [1900].

³⁾ Die Bildung von Peressigsäure läßt sich schon bei Anwendung von 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd leicht nachweisen.

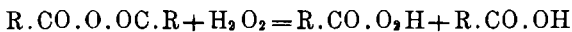
führt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den vier an der Reaktion beteiligten Molekülgattungen, so daß ein vollständiger Umsatz z. B. des Wasserstoffsuperoxyds zu Persäure auch bei Anwendung eines großen Überschusses der Säure nicht eintreten kann. Einige Zahlenangaben mögen dartun, wie weit die Persäurebildung bei Anwendung äquimolarer Mengen von Säure und Wasserstoffsuperoxyd bei 14.6° verläuft (Beschleuniger: 1-proz. Schwefelsäure.):

Ameisensäure: umgesetztes H ₂ O ₂	61%	Persäure im Reaktionsgemisch	48%
Essigsäure:	»	»	»
Propionsäure:	»	»	»
	68	»	51.5
	68	»	55

Die Gleichgewichte sind in 12–16 Stunden beinahe erreicht, bei Ameisensäure schon in etwa 2 Stunden. Die Schwefelsäure ist kein spezifischer Katalysator dieser Reaktion; man könnte an eine Zwischenbildung von Sulfomonopersäure denken, denn Salpetersäure wirkt ebenso gut, Flußsäure und Phosphorsäure langsamer, deutlich beschleunigend auch Salze wie KNO₃, (NH₄)₂SO₄, NaHSO₄, NaPO₃, Ba(NO₃)₂.

Man kann diese Reaktionsgemische im Vakuum destillieren und erhält Destillate, in denen der Persäuregehalt wohl stark zugenommen hat, aus denen aber die reinen Persäuren noch nicht mit Vorteil dargestellt werden können.

Durch zwei weitere Kunstgriffe gelang es uns schließlich, zu so hochkonzentrierten Persäurelösungen zu gelangen, daß das angestrebte Ziel, die Darstellung der reinen Persäuren, gelang. Wir haben gefunden, daß einzelne Säureanhydride mit reinem Wasserstoffsuperoxyd unter starker Erwärmung quantitativ im Sinne der Gleichung



reagieren. Hierbei entstehen, was sehr überraschend war, überhaupt keine nachweisbaren Mengen der Säureperoxyde¹⁾.

Durch Zusatz eines weiteren Moleküls Wasserstoffsuperoxyd und etwas Schwefelsäure als Katalysator zu diesem Gemische geht die Persäurebildung noch weiter. Da Wasser in den entstehenden Gleichgewichtsgemischen gegenüber den Versuchen mit Säuren als Ausgangsmaterial in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden ist, so ist die Konzentration an Persäure eine entsprechend bedeutend höhere.

Dann wurde noch gefunden, daß Zugabe größerer Schwefelsäuremengen das Gleichgewicht zugunsten der Persäuren verschiebt. Bei

¹⁾ Nef, A. 298, 288 [1897], stellt aus 2 Mol. Essigsäureanhydrid + 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd Diacetylperoxyd dar; s. auch Clover und Houghton, Am. 32, 43–68 [1904]; C. 1904, II, 764.

der Destillation werden dann direkt Destillate mit sehr hohem Persäuregehalt erhalten. Aus diesen gelingt es, durch Ausfrieren und Ausschleudern die reinen Persäuren zu gewinnen.

Die Literatur über organische Persäuren ist noch recht dürftig¹⁾. Klein ist die Zahl der bisher in reinem Zustande dargestellten Persäuren. Alle wurden durch Hydrolyse entsprechender Säureperoxyde dargestellt. Durch die hier beschriebenen Reaktionen haben wir die direkte Bildung einer größeren Zahl organischer Persäuren qualitativ festgestellt, und es ist Aussicht vorhanden, noch mehrere in reinem Zustande darstellen zu können. Besonders erwähnt sei der Nachweis der Existenz einer Perpalmitinsäure.

Analytisch wurde Wasserstoffsperoxyd neben den Persäuren nach der von v. Baeyer und Villiger¹⁾ für Gemische von Wasserstoffsperoxyd, H_2SO_5 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ angegebenen Methode bestimmt. Das Wasserstoffsperoxyd wird mit Permanganat weg titriert, die Persäure scheidet aus Jodkalium-Lösung momentan Jod aus. Säureperoxydbildung wurde nicht beobachtet. Nur bei der Ameisensäure ist die Wasserstoffsperoxyd-Titration naturgemäß nicht ganz scharf. Wesentlich für die Genauigkeit der Titration ist, daß das zu analysierende Gemisch in sehr viel stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

Im Folgenden seien unsere wichtigsten Versuche zur Darstellung der Perameisensäure, Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure kurz beschrieben.

Peressigsäure.

Zur Darstellung der Peressigsäure versetzt man 1 Mol. Essigsäureanhydrid allmählich und vorsichtig, unter Kühlung mit Eiswasser, mit zunächst 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd, gibt etwa 1% Schwefelsäure (berechnet auf $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_2$) zu und dann das zweite Molekül Wasserstoffsperoxyd.

Das Essigsäureanhydrid reagiert anfangs sehr heftig mit dem Wasserstoffsperoxyd. Kühlt man stärker (mit guter Kältemischung), so kann unter Umständen die Umsetzung ausbleiben, um dann auf einmal mit großer Heftigkeit einzusetzen. Die Schwefelsäure und das Wasserstoffsperoxyd lösen sich im Gemisch von $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ohne nennenswerte Wärmeentwicklung. Die Lösung läßt man nun bei Zimmertemperatur etwa 12 Stunden stehen. Im Gleichgewichte hat die Lösung bei 14.6° 68.3% Persäure und 8.08% Wasserstoffsperoxyd. Destilliert man die Lösung bei $20\text{--}30^\circ$ und 10—20 mm, so erhält man Destillate, die im Mittel 78% Peressigsäure enthalten. In dem Destillationsrückstand bleibt neben unverändertem Wasser-

¹⁾ B. 34, 854 [1901].

stoffsperoxyd auch etwas Persäure. Die Ausbeuten an Persäure sind recht gute. Von den zahlreichen ausgeführten Versuchen sei nur einer hier etwas ausführlicher wiedergegeben.

Angewandt 165.0 g eines im Gleichgewichte befindlichen Gemisches mit 73.8 % Peressigsäure und 13.97 % Wasserstoffsperoxyd (2 % Schwefelsäure). 139 g der Destillate enthielten 105.8 g Peressigsäure und 2.2 g Wassersperoxyd. Rückstand 17.4 g mit 4.1 g Peressigsäure und 8.3 g Wasserstoffsperoxyd. Die Persäure war demnach 76.15-prozentig.

Erhöht man die Schwefelsäuremenge, so wird einmal, wie schon kurz erwähnt, das Gleichgewicht zugunsten der Persäurebildung verschoben: z. B. bei 14.6° geben 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd, 1 % Schwefelsäure bei eingetretenem Gleichgewicht 51.5 % Peressigsäure, bei 3 % Schwefelsäure 54 % Peressigsäure. Dann aber wird noch während der Destillation, durch den stark beschleunigenden Einfluß der relativ großen Schwefelsäuremengen, reichlich Persäure nachgebildet, denn das Gleichgewicht wird durch das Überdestillieren der Persäure gestört. Beide Faktoren zusammen erhöhen die Ausbeute und die Konzentration der Persäuredestillate ganz wesentlich. Ein Versuch ergab z. B. folgendes Ergebnis:

Angewandt 100 g Essigsäureanhydrid + 68.15 g Wasserstoffsperoxyd (98.45-prozentig) + 22.35 g Schwefelsäure (= 190.5 g).

Erhalten: Destillat 147.56 g mit 129.79 g Peressigsäure und 0.54 g Wasserstoffsperoxyd. Rückstand 38.67 g mit 14 % Peressigsäure und 6.02 % Wasserstoffsperoxyd. Die destillierte Persäure war demnach 88-prozentig. Weitere fraktionierte Destillation der so direkt erhaltenen hochwertigen Säure ergab wohl ein geringes Aussteigen der Persäurekonzentration im flüchtigsten Teil, z. B. angewandt: 147 g der 88-prozentigen Persäure, erhalten:

in der I. Vorlage	72.28 g,	89.70-prozentig,
	49.22 »	88.00 »
» » II. Vorlage ¹⁾	3.41 »	94.85 »

aber kein so günstiges Resultat, daß nach diesem Verfahren eine Gewinnung der Persäure in reinem Zustande versucht wurde. Dagegen konnte durch wiederholtes Ausfrieren und Ausschleudern in einer besonders dazu adaptierten Zentrifuge sehr leicht die reine Persäure gewonnen werden.

Ein Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure gab kein befriedigendes Ergebnis. Einmal weil sie merkwürdigerweise stets etwas katalytisch zersetzend wirkt, dann weil ihre beschleunigende Wirkung auf die Persäurebildung im Verhältnis zur Schwefelsäure eine sehr geringe ist.

Die Peressigsäure ist eine wasserklare, glänzende Flüssigkeit vom Schmp. + 0.1°. Sie ist äußerst explosiv. Beim langsamen Erhitzen auf etwa 110° explodiert sie mit außerordentlicher Vehemenz. Ihr Siedepunkt dürfte auch bei dieser Temperatur liegen. Sie löst sich glatt in

¹⁾ Der Apparat wird in der Dissertation von W. Frey genauer beschrieben werden. An den Destillationskolben sind zwei Vorlagen hinter einander geschaltet. Die I. wurde mit Eis, die II. mit Kältemischung gekühlt.

Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelsäure und ist gut haltbar auch in wäßriger Lösung, wenn diese verdünnt und rein ist. Salze, Säuren und Alkalien beschleunigen die Hydrolyse zu Säure und Wasserstoffsperoxyd. Gegen Katalysatoren ist sie nicht ganz unempfindlich.

Peressigsäure riecht intensiv stechend. Sie greift Kork, Kautschuk und die Epidermis stark an. Kork wird gebleicht. Sie oxydiert Anilin, *p*-Toluidin sehr glatt zu den entsprechenden Nitrosoverbindungen, verdünnte saure Manganosalzlösungen schon in der Kälte zu Permangansäure, aber dies nur dann, wenn die Reaktion durch einen kleinen Permanganatzusatz eingeleitet wird. Ist Manganosalz im Überschuß vorhanden, oder arbeitet man mit konzentrierteren Lösungen, so scheidet sich nebenbei Braunstein ab.

Perpropionsäure.

Ganz analog wie zur Darstellung der Peressigsäure wurde zur Darstellung der Perpropionsäure verfahren. Ausgehend von Propionsäureanhydrid und 2 Mol. Wasserstoffsperoxyd erhält man (mit 1% Schwefelsäure als Katalysator) bei Zimmertemperatur ein Gleichgewichtsgemisch, das bei der Destillation im Vakuum bei 25° und 20 mm ein Destillat mit etwa 78 % Perpropionsäure liefert. Bei Anwendung von 17.56 % Schwefelsäure erhielten wir ein Destillat mit 89.35 % Persäure.

Die Ausbeuten sind ebenso gute wie die der Peressigsäure. Durch Ausfrieren und Schleudern der bei den verschiedenen Versuchen gesammelten hochwertigen Destillate wurde schließlich eine Perpropionsäure erhalten, die bei der Analyse (jodometrisch) einen Gehalt von 99.5 % aufwies. Der Schmelzpunkt wurde zu -13.5° gefunden. Die Eigenschaften sind ganz analoge denen der Peressigsäure. Bei Überhitzung verpufft sie nur.

Perbuttersäure.

Buttersäure ist mit Wasserstoffsperoxyd nicht in jedem Verhältnis mischbar. Es konnte daher nicht wie bei den anderen Säuren das Gleichgewicht der Persäurebildung bestimmt werden. Auch Buttersäureanhydrid mischt sich nur schwer mit Wasserstoffsperoxyd, aber bald reagiert es heftig mit diesem unter Persäurebildung. Die Gemische von Persäure und Säure lösen glatt weiteres Wasserstoffsperoxyd. Ausgehend von Buttersäureanhydrid, wurde, wie schon bei den vorhergehenden Säuren beschrieben, die Darstellung der Perbuttersäure ausgeführt (angewandt 18.7 % Schwefelsäure). Das Destillat enthielt 91.2 % Perbuttersäure (Ausbeute 68.8 % Persäure, berechnet auf angewandten aktiven Sauerstoff). Mit 28.5 % Schwefelsäure wurde

ein Destillat mit 90 % Persäure erhalten. Das Ausfrieren und Ausschleudern verläuft nicht sehr befriedigend (Mischbarkeit der festen Säure und Persäure?). Nach wiederholtem Ausschleudern erhielten wir ein Produkt mit 95.4 % Persäure (Schmp. -10.5°). Die Eigenschaften sind die der anderen Persäuren. Sie verpufft noch schwächer als die Perpropionsäure, wobei teilweise Verkohlung eintritt.

Kurz erwähnt sei noch, daß man den Gemischen von Buttersäure, Persäure, Wasserstoffsperoxyd und Wasser letzteres durch wasserfreies Natriumsulfat teilweise entziehen kann. Eine Weiterbildung von Persäure wird dadurch erzielt.

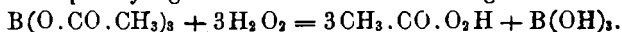
37.4 g einer Lösung mit 59.4 % Perbuttersäure wurden mit 7.2 g Natriumsulfat 1 Stunde stehen gelassen. Es wurde eine Mutterlauge mit 70.4 % Persäure erhalten. Die Destillation im Vakuum ergab ein Destillat mit 74.7 % Persäure. Bei Essigsäure und Propionsäure tritt eine Wasserentziehung durch Natriumsulfat nicht ein. Andere wasserentziehende Mittel erwiesen sich als ungeeignet. Calciumchlorid reagiert mit Peressigsäure-Gemisch heftig unter Cl_2 -Entwicklung, Kupfersulfat wirkt gut wasserentziehend auch bei Peressigsäure. Die anzuwendenden Mengen sind aber unpraktisch große; außerdem katalysiert es schwach. Hingewiesen sei noch darauf, daß die Persäuren die Schmelzpunktsanomalien der aliphatischen Säuren noch zeigen, aber in sehr gemildertem Maße.

Perameisensäure.

Die Destillation des Gleichgewichts-Gemisches, welches aus 1 Mol. Ameisensäure und 1 Mol. Wasserstoffsperoxyd erhalten wurde, ergab ein Destillat mit 48 % Perameisensäure. Die Perameisensäure ist bei Zimmertemperatur nicht beständig; sie geht in Kohlensäure über. In reinem Zustande konnte sie nicht erhalten werden, da ein Ausfrieren der Säure und Trennen durch Zentrifugieren leider sich als undurchführbar erwies. Zum Unterschied von den übrigen 3 Persäuren unterliegt sie rascher Hydrolyse in wäßriger Lösung. Auch konnte nicht einwandfrei die Oxydation von Manganosalz zu Permangansäure beobachtet werden.

Kurz berichten möchten wir noch über eine Methode, die gestattet, Peressigsäure in einfachster Weise darzustellen.

Das Borsäure-essigsäure-anhydrid, das nach dem eleganten Verfahren von Pictet¹⁾ leicht zugänglich ist, reagiert mit reinem Wasserstoffsperoxyd glatt im Sinne der Gleichung:



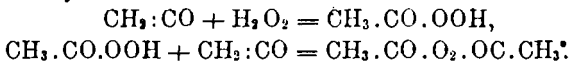
¹⁾ B. 36, 2219 [1903].

Die Peressigsäure wird im Vakuum abdestilliert. Wir sind dabei in der Weise vorgegangen, daß wir Borsäure-essigsäure-anhydrid (50 g) mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd (27.6 g 98.45-prozentig) tropfenweise versetzten unter Kühlung mit Eiswasser. Die erhaltene breiige Masse wurde mit einem Glasstab öfters umgearbeitet und nach 14-stündigem Stehen im Vakuum destilliert. Erhalten wurden 51.14 g Destillat mit 94.85 % Peressigsäure und 0.93 % Wasserstoffsperoxyd. Ausbeute an Peressigsäure: 79 % der Theorie.

Die Methode läßt sich auf andere Borsäure-säureanhydride übertragen, und man kann auf diesem Wege dann die entsprechenden Persäuren gewinnen.

Wir haben vorläufig das Verfahren zur Darstellung von Perpropionsäure und Perbuttersäure angewandt. Die Ausbeuten an Persäuren sind gute, die erhaltenen Persäuren fast 100-prozentig. Besonders hervorzuheben wäre der Umstand, daß man bei diesem Verfahren von den Säuren und nicht von den teuren Säureanhydriden ausgeht. Ein Nachteil des Verfahrens ist die Schwierigkeit, die Borsäure-säureanhydride in guter Ausbeute frei von Borsäure-essigsäure-anhydrid zu erhalten. Wir hoffen aber, auch auf diesem Wege noch weitere Persäuren darstellen zu können.

Noch eine naheliegende Bildungsart der Peressigsäure konnten wir experimentell bestätigen. Keten addiert unter beträchtlicher Erwärmung, aber doch ziemlich schlecht, Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Peressigsäure. Diese Reaktion kann zu einer Darstellung von Peressigsäure nicht verwendet werden, denn das Keten reagiert sehr glatt mit gebildeter Peressigsäure weiter unter Bildung von Diacetylsperoxyd:



Leitet man in reine Peressigsäure Keten, so tritt Erwärmung ein, und in guter Ausbeute läßt sich aus dem Reaktionsgemisch das reine feste Diacetylsperoxyd isolieren.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gefunden, daß auch organische Säuren mit Wasserstoffsperoxyd unter direkter Bildung der entsprechenden Persäuren reagieren.
2. Organische Säureanhydride reagieren mit Wasserstoffsperoxyd glatt unter Bildung von Persäuren.
3. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden Methoden zur Darstellung der Peressigsäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure in reinem Zustande ausgearbeitet.
4. Die Perameisensäure konnte in 50-prozentiger Lösung erhalten werden.
5. Borsäure-essigsäure-anhydrid reagiert mit Wasserstoffsperoxyd quantitativ unter Bildung von Peressigsäure.

6. Keten reagiert mit Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Peressigsäure, diese mit weiterem Keten unter Bildung von Diacetylperoxyd.

Hrn. Prof. Dr. L. Wöhler sei für die freundliche Förderung unserer Arbeit bestens gedankt.

238. C. Neuberg: Zur Frage der Reaktion zwischen Traubenzucker und Methyl-phenyl-hydrazin.

(Eingegangen am 10. Juni 1912.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1635) findet sich in der Mitteilung von Buchner und Meisenheimer eine den genannten Gegenstand berührende Stelle, die mißverständlich sein kann.

Meine Angabe, daß Traubenzucker mit Methylphenylhydrazin kein Osazon liefert, bezieht sich, wie mehrfach ausdrücklich betont ist¹⁾, nur auf die gewöhnliche Art der Osazon-Bereitung bez. auf ganz bestimmte Versuchsanordnungen, welche dem zeitlichen Verlaufe der Reaktion Rechnung tragen. Daß bei protrahierter, tagelanger Digestion von Aldose mit Methylphenylhydrazinacetat Osazon auftreten kann, habe ich selbst angegeben und erklärt¹⁾. Eine große Reihe von Erfahrungen, die ich im Laufe der Jahre über die Methylphenylhydrazin-Reaktion gesammelt habe und die gelegentlich im Zusammenhange dargelegt werden sollen, zeigen, daß Ofners Angaben über die Reaktion zwischen Aldosen und Methylphenylhydrazin in mehreren Punkten der Berichtigung bedürfen. Hier genüge der Hinweis auf meine Ausführungen im Band 37 dieser Berichte, S. 4616, wo die Frage bezüglich der Glucose völlig geklärt ist. Ich füge noch an, daß meine Angabe über das Ausbleiben der Osazonbildung aus Traubenzucker und Methylphenylhydrazin unter den üblichen Bedingungen in voller Übereinstimmung mit der gleichen Erfahrung von Emil Fischer²⁾ steht; ich verweise ferner auf eine Anzahl fremder Publikationen³⁾, welche meine Vorschrift bewährt fanden. Übrigens habe ich den Schmelzpunkt des Methylphenylfructosazons in Übereinstimmung mit Fischers Substanz aus α -Glucoson zu 153° angegeben, aber bemerkt, daß wie bei vielen Osazonen und Hydrazonen eine Modifikation mit anderem Schmelzpunkt (158—160°) existiert; isomere Methylphenylosazone hat u. a. jüngst auch Francis Chick⁴⁾ beschrieben.

¹⁾ B. 35, 959, 2626 [1902]; 37, 4616 [1904]. H. 45, 500, [1905].

²⁾ E. Fischer, B. 22, 91 [1889].

³⁾ Siehe die Zusammenstellung in C. Neuberg: Der Harn, Handbuch, Berlin 1911, S. 356 und 409, 411.

⁴⁾ Fr. Chick, Bio. Z. 40, 478, [1912].