

Ausführung: 0.1080 g feingepulverte *p*-Nitrosophenylarsinsäure wurde in dem von Clausner beschriebenen Apparat in ca. 30 ccm Eisessig gelöst, nach Verdrängen der Luft mit CO<sub>2</sub> 0.25—0.3 g Phenylhydrazin in 30 ccm Eisessig zugegeben, schwach erwärmt und der entwickelte Stickstoff über Kalilauge aufgefangen.

0.1080 g Sbst.: 23.0 ccm N (12°, 726 mm). Die Theorie erfordert 23.2 ccm.

Reduktion der *p*-Nitroso-phenylarsinsäure zum  
*p,p'*-Diamino-arsenobenzol.

1 g des Nitrosokörpers wurde in 43.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH gelöst und mit einer Lösung von 12 g Natriumhydrosulfit und 6 g Magnesiumchlorid in 36 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH, die von dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd abfiltriert wurde, versetzt. Augenblicklich schlägt die grüne Farbe nach Gelb um, und es scheidet sich das gelbe, flockige *p,p'*-Diamino-arsenobenzol aus, das alle von Ehrlich und Bertheim<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften zeigte.

Zürich, Universitätslaboratorium.

**257. Emil Fischer und Karl Zach:  
Neue Verwandlungen der Anhydro-glucose.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Juni 1912.)

Die vor einigen Monaten von uns beschriebene Anhydro-glucose<sup>2)</sup> zeigt in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin und Alkalien oder in ihren Beziehungen zum Anhydro-methylglucosid die größte Ähnlichkeit mit dem Traubenzucker. Man durfte deshalb die gleiche Analogie bei der Reduktion und Oxydation erwarten. In der Tat haben wir durch Behandlung mit Natriumamalgam den entsprechenden Alkohol C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> und durch Oxydation mit Brom in wäßriger Lösung die einbasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> ohne Schwierigkeit erhalten.

Wenn die Anhydroglucose, wie man nach der Bildungsweise vermuten darf, wirklich ein Anhydrid des Traubenzuckers ist, so muß man für den Alkohol und die Säure das gleiche Verhältnis zum Sorbit und der Gluconsäure annehmen. Dementsprechend bringen wir die Namen Anhydro-sorbit und Anhydro-gluconsäure in Vorschlag. Wir müssen allerdings dazu bemerken, daß die durch den Namen ausgedrückten Beziehungen keineswegs sicher erwiesen sind; denn es besteht noch die Möglichkeit, daß bei der Bildung der An-

<sup>1)</sup> B. 44, 1260 [1911].

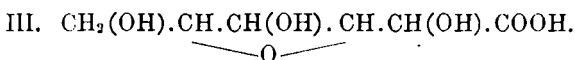
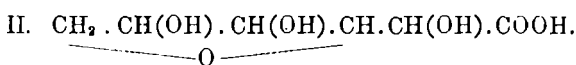
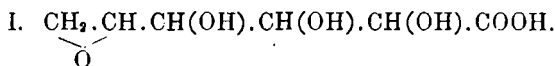
<sup>2)</sup> B. 45, 456 [1912].

hydroglucose über die Acetodibromglucose und das Anhydro-methylglucosid eine Konfigurationsänderung eintritt.

Der Anhydro-sorbit ist isomer mit dem Mannitan und anderen künstlich erhaltenen Anhydriden der Hexite. Er ist ferner isomer mit einem Naturprodukt, dem von Y. Asahina in der Fruchtschale von *Styrax Obassia* aufgefundenen Styracit<sup>1)</sup>. Wir verdanken Hrn. Asahina eine Probe seines interessanten Stoffes und können die Verschiedenheit von unserem künstlichen Produkt sicher behaupten. Immerhin ist die Beobachtung von Asahina ein Beweis dafür, daß solche Anhydride im Pflanzenreich gebildet werden; sie bestärkt ferner die von uns früher ausgesprochene Vermutung, daß auch die Anhydride der Glucose und der Glucoside in der Natur vorhanden sein werden.

Die Anhydro-gluconsäure ist ähnlich den gewöhnlichen Hexonsäuren sehr geneigt, in ein Lacton überzugehen. Wir haben letzteres ebenso wie die freie Säure krystallisiert erhalten. Das Lacton verwandelt sich umgekehrt in wäßriger Lösung wieder langsam teilweise in die Säure. Ferner wird das Lacton in alkoholischer Lösung durch Ammoniak außerordentlich leicht in das ebenfalls hübsch krystallisierende Säureamid verwandelt.

Die leichte Bildung des Lactons spricht dafür, daß es sich um eine  $\gamma$ -Verbindung handelt. Daraus würde folgen, daß in der Anhydrogluconsäure und mithin auch in der Anhydroglucose am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom ein Hydroxyl sich befindet. Dieser Schluß ist in Übereinstimmung mit der Existenz des Anhydro-methylglucosids und der jetzt geltenden Anschauung über die Struktur der Glucoside. Da die Anhydroglucose ferner ein Osazon bildet, so kommen für die Anhydridbildung nur die ursprünglichen  $\beta$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Hydroxyle der Glucose in Betracht. Für die Anhydro-gluconsäure besteht also nur die Wahl zwischen folgenden 3 Strukturformeln:



Falls es gelingt, durch Oxydation der Säure mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz nach der Vorschrift von O. Ruff oder durch Abbau der Anhydroglucose mittels des Oxims nach Wohl eine Anhydro-pentose zu gewinnen, so wäre es wahrscheinlich möglich, diese

<sup>1)</sup> Ar. **245**, 325 [1907] und **247**, 157 [1909].

Strukturfrage zu entscheiden. Bildet nämlich der Zucker noch ein Osazon, so würde als einzige Möglichkeit Formel I bleiben. Ist er aber dazu nicht mehr befähigt, so darf man folgern, daß das  $\beta$ -Hydroxyl der ursprünglichen Glucose an der Anhydridbindung beteiligt ist und dieser Bedingung genügen nur die Formeln II und III.

Leider ist die Bereitung der Anhydroglucose infolge der zahlreichen Operationen recht mühsam, und unser Material hat deshalb nicht ausgereicht, obige Versuche mit der erforderlichen Sorgfalt durchzuführen. Wir haben aber doch geglaubt, diesen Weg andeuten zu müssen, weil sich daraus ergibt, daß der experimentellen Behandlung solcher Strukturfragen in der Zuckergruppe kein außergewöhnliches Hindernis im Wege steht.

#### Anhydro-sorbit, $C_6H_{12}O_5$ .

Die Anhydroglucose wird rascher durch Natriumamalgam reduziert als der Traubenzucker selbst. Die besten Resultate erhielten wir in schwach alkalischer Lösung. Dementsprechend wird eine Lösung von 5 g Anhydroglucose in 50 ccm Wasser mit 10 g möglichst reinem Natriumamalgam von 2.5% unter Kühlung mit kaltem Wasser kräftig geschüttelt. Sobald das Amalgam verbraucht ist, neutralisiert man mit Schwefelsäure. Diese Operation wird dann wiederholt, bis die Flüssigkeit Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Dafür waren etwa 120 g Amalgam erforderlich, und die Operation dauerte im ganzen nur 2 Stunden. Zum Schluß neutralisiert man genau mit Schwefelsäure und verdampft unter stark vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht; beim Verdampfen des Alkohols bleibt dann ein Sirup zurück, der beim längeren Stehen, oder wenn man impfen kann, sehr rasch zum größeren Teil krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus ziemlich viel heißem Essigäther gelingt es leicht, ein reines Produkt zu gewinnen. Die Ausbeute betrug ungefähr 60% des angewandten Zuckers. Nebenher entsteht ein Sirup, der in Essigäther sehr wenig löslich ist und den wir nicht weiter untersucht haben. Für die Analyse wurde nochmals aus Essigäther krystallisiert und im Vakuum-exsiccator getrocknet:

0.1619 g Sbst.: 0.2587 g  $CO_2$ , 0.1063 g  $H_2O$ . — 0.1548 g Sbst.: 0.2560 g  $CO_2$ , 0.1050 g  $H_2O$ .

$C_6H_{12}O_5$  (164.1). Ber. C 43.88, H 7.37.

Gef. » 43.58, 44.08, • 7.35, 7.42.

Für die optischen Bestimmungen diente die wäßrige Lösung.

I. 0.1005 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.1053 g.  $d_{20} = 1.031$ . Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 0.70° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -7.47^\circ$ .

II. 0.1242 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3209 g.  $d_{20} = 1.030$ . Drehung bei  $20^{\circ}$  und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $0.70^{\circ}$  nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -7.23^{\circ}$ .

Der Anhydro-sorbit schmilzt im Capillarrohr nach Sintern bei  $113^{\circ}$  (korr.), er schmeckt süß und hinterher schwach bitter. Er löst sich leicht in Wasser, warmem Äthyl- und Amylalkohol. Aus heißem Essigäther krystallisiert er in farblosen langen Nadeln, aus warmem Amylalkohol in federartigen Krystallaggregaten, und aus Alkohol scheidet er sich meist in kleinen, ziemlich dicken, in der Regel vierseitigen Plättchen ab. In Äther, Chloroform, Benzol ist er sehr wenig löslich. Er läßt sich verhältnismäßig leicht destillieren.

Der Anhydro-sorbit hat in Geschmack, Löslichkeit und Art der Krystallisation manche Ähnlichkeit mit dem Styracit. Andererseits aber ist dieser durch den höheren Schmelzpunkt ( $155^{\circ}$ ) und das viel größere Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D^{12} = -56.47^{\circ}$ )<sup>1)</sup> scharf unterschieden.

#### Anhydro-gluconsäure, $C_6H_{10}O_6$ .

Die Oxydation der Anhydroglucose durch Brom in wäßriger Lösung vollzieht sich unter denselben Bedingungen wie diejenige des Traubenzuckers. Dementsprechend wurde eine Lösung von 3 g Anhydroglucose in 12 ccm Wasser nach Zusatz von 5 g Brom 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Brom war beim öfteren Umschüteln schon am zweiten Tage gelöst. Zum Schluß wird die Lösung verdünnt und das überschüssige Brom durch Kochen verjagt. Aus der farblosen Flüssigkeit läßt sich die Anhydrogluconsäure sehr leicht als Calciumsalz abscheiden. Man kocht zu dem Zweck die etwa 50 ccm betragende Flüssigkeit mit gefälltem Calciumcarbonat 15 Minuten und filtriert heiß. Beim Abkühlen krystallisiert sehr bald das Calciumsalz in feinen Nadelchen. Kühlt man auf  $0^{\circ}$  ab, so ist die Abscheidung des Salzes ziemlich vollständig, denn aus der Mutterlauge wird durch Eindampfen nur noch eine geringe Menge gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 3 g lufttrocknes Salz.

Das Calciumsalz läßt sich aus heißem Wasser leicht umkrystallisieren. Es enthält Krystallwasser, dessen völlige Austreibung Schwierigkeiten macht. Infolgedessen haben wir keine genau stimmenden Analysen erhalten. Das lufttrockne Salz scheint 4 Moleküle Krystallwasser entsprechend der Formel  $(C_6H_9O_6)_2Ca + 4H_2O$  zu enthalten. Der größere Teil davon entweicht schon im Vakuumexsiccator, aber der Rest haftet hartnäckig. Wir haben schließlich über Phosphorsäureanhydrid bei 10–15 mm Druck 13 Stunden bei  $112^{\circ}$  getrocknet. Dabei betrug der Gewichtsverlust 16%, während für obige Formel 15.45% berechnet sind. Auch die Calciumbestimmung gab dann 10.1%

<sup>1)</sup> Asahina, a. a. O.

Ca, während für das wasserfreie Salz 10.2% Ca berechnet sind. Aber das Präparat hatte beim Trocknen eine deutlich wahrnehmbare Veränderung erfahren, und die Elementaranalysen verschiedener Präparate gaben 1–2% Kohlenstoff zu wenig.

Zur Darstellung der freien Säure bzw. des Lactons wurde das Calciumsalz in heißer, wäßriger Lösung mit reiner Oxalsäure zersetzt, das Filtrat durch 10 Minuten langes Kochen mit reinem Bleicarbonat von Oxalsäure befreit und die wieder filtrierte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die vom Schwefelblei filtrierte Lösung enthält jetzt die Anhydrogluconsäure, die aber große Neigung zur Lactonbildung hat. Wird die wäßrige Lösung unter 10–15 mm Druck rasch eingedampft, der sirupöse Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen und wieder im Vakuumexsiccator schnell verdunstet, so bleibt ein krystallinischer Rückstand. Aus diesem Präparat haben wir bei der ersten Darstellung durch Umlösen aus wenig warmem Propylalkohol die freie Anhydrogluconsäure, wie es scheint, in reinem Zustand in mikroskopischen, meist langgestreckten Blättchen vom Schmp. 123–125° (korr.) und mit stark saurem Geschmack erhalten. Das nur einige Stunden im Exsiccator getrocknete Präparat gab folgende Zahlen:

0.1610 g Sbst.: 0.2388 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (178.08). Ber. C 40.43, H 5.66.

Gef. » 40.45, » 5.74.

Nach 14-tägigem Stehen im Exsiccator war es zum größten Teil in Lacton übergegangen, denn es wurden jetzt gefunden 44.05% C und 5.5% H.

Bei späteren Versuchen ist es uns nicht mehr gelungen, die reine Anhydrogluconsäure zu isolieren, sondern wir erhielten auch beim vorsichtigsten Einengen der wäßrigen Lösung ein krystallisiertes Gemisch von Säure und Lacton. Die Isolierung des letzteren bietet gar keine Schwierigkeiten.

#### Lacton der Anhydrogluconsäure, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>.

Aus dem Calciumsalz wird, wie oben beschrieben, die wäßrige Lösung der Anhydrogluconsäure bereitet, diese ohne besondere Vorsicht unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der sirupöse Rückstand mehrmals mit Alkohol abgedampft und die schließlich zurückbleibende Krystallmasse in viel Essigäther gelöst. Aus der etwas eingeeengten Lösung fällt das Lacton in kleinen, würfelförmlichen Krystallen. Bei langsamer Krystallisation entstehen mehrere Millimeter große Formen, die dem Kochsalz recht ähnlich sind. Die Ausbeute an Lacton aus dem Calciumsalz ist sehr gut.

Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet:

0.1696 g Sbst.: 0.2800 g CO<sub>2</sub>, 0.0746 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (160.06). Ber. C 44.98, H 5.04.

Gef. » 45.03, » 4.92.

Es schmilzt bei 115° (korr.). Es löst sich sehr leicht in Wasser und auch leicht in Alkohol, zumal bei gelindem Erwärmen. In Äther ist es äußerst schwer löslich. Die frisch bereitete, wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus fast neutral und ist auch so gut wie geschmacklos. Aber schon nach kurzer Zeit wird sie stark sauer, offenbar weil das Lacton in die Säure übergeht; wahrscheinlich stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Säure und Lacton ein. Diese Umwandlung in Säure spricht sich auch in dem optischen Verhalten der wäßrigen Lösung aus, denn die anfangs recht hohe Drehung geht bei Zimmertemperatur langsam zurück und wird nach etwa 7 Tagen konstant.

I. 0.1214 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3220 g.  $d^{20} = 1.032$ . Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 7.80° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 82.30^\circ$ .

Endwert nach 7 Tagen  $[\alpha]_D^{20} = + 66.48^\circ$ .

II. 0.1257 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.4459 g.  $d^{20} = 1.030$ . Drehung bei Natriumlicht und 20° im 1-dm-Rohr 7.36° nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = + 82.19^\circ$ .

Endwert nach 7 Tagen  $[\alpha]_D^{20} = + 66.33^\circ$ .

Durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Calciumcarbonat läßt sich das Lacton rasch in das krystallisierte Calciumsalz der Anhydro-gluconsäure zurückverwandeln. Auf dieselbe Weise haben wir das Bariumsalz und das Kupfersalz hergestellt. Letzteres scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in grünen Krystallen ab; das Bariumsalz läßt sich durch Alkohol krystallinisch fällen.

#### Amid der Anhydro-gluconsäure, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N.

Sättigt man eine Lösung des Lactons in der 12-fachen Menge absolutem Alkohol unter mäßiger Kühlung mit Ammoniakgas, so beginnt sehr bald die Krystallisation des Amids, das schließlich die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Nach etwa 1/2 Stunde wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur völligen Reinigung wird aus trockenem, heißem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei farblose, vielfach sternförmig vereinigte Nadelchen entstehen. Für die Analyse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1533 g Sbst.: 0.2290 g CO<sub>2</sub>, 0.0880 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 10.7 ccm N über 33-proz. Kalilauge (21°, 758 mm).

$C_6H_{11}O_5N$  (177.10). Ber. C 40.66, H 6.26, N 7.91.

Gef. » 40.74, » 6.42, » 7.90.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich erst gelb und schmilzt nicht ganz konstant gegen  $149^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung ist geschmacklos und reagiert auf Lackmus fast neutral. In kaltem Äthylalkohol ist es recht schwer löslich, ebenso in den anderen neutralen organischen Solvenzien. In einer 10-prozentigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure löst es sich klar, erwärmt man aber, so beginnt sehr rasch die Krystallisation von Platinsalmiak. Ebenso leicht wird das Amid von Alkalien gespalten. Auch in wäßriger Lösung erfolgt ganz langsam die Verseifung des Amids, und darauf beruht offenbar auch die starke Abnahme des Drehungsvermögens, die beim Aufbewahren der wäßrigen Lösung eintritt.

I. 0.1207 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3208 g.  $d^{20} = 1.033$ . Drehung bei  $20^\circ$  und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $7.34^\circ$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +77.75^\circ$ .

Nach 7 Tagen  $[\alpha]_D^{20} = +52.84^\circ$ .

II. 0.0809 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 0.8900 g.  $d^{20} = 1.032$ . Drehung bei  $20^\circ$  und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $7.26^\circ$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +77.40^\circ$ .

### 258. L. Ettlinger und P. Friedländer: Über *N*-Methyl-Derivate des Indigblaus.

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

(Eingegangen am 24. Juni 1912.)

Die endgültige Aufklärung der Konstitution des Indigblaus gelang A. v. Baeyer<sup>1)</sup> bekanntlich durch den Nachweis des Vorhandenseins zweier Imidogruppen im Molekül resp. durch die Darstellung eines *N*-Diäthyl-indigos. Dieser dem Indigblau sehr ähnliche Farbstoff wurde erhalten durch Behandeln des Äthyläthers des Äthyl-pseudoisatin- $\alpha$ -oxims mit alkoholischem Schwefelammonium unter ganz bestimmten Bedingungen, aber auch dann versagt die Methode »bisweilen ohne nachweisbaren Grund, und die Operation gehört zu den schwierigsten und heikelsten in der ganzen Indigo-Chemie.«

Seitdem scheinen *N*-Alkyl-Derivate des Indigblaus nicht mehr untersucht worden zu sein, obwohl im weiteren Verlauf der Entwick-

<sup>1)</sup> B. 16, 2188 [1883].