

selbe neben Aceton, Pyridinbasen, Aminen und Allylkohol enthalten ist, haben. Da der Allylkohol gleichfalls ein leicht flüchtiges Nitrit bildet (Sdp. 43,5°), so würde derselbe zusammen mit dem Methylalkohol in das Absorptionsgefäß übergehen. Es gelingt aber, den Methylalkohol von dem ungesättigten Alkohol zu trennen, wenn man den letzteren vorerst bromiert und dann die Bestimmung des Methylalkohols in der üblichen Weise ausführt.

Beispielsweise wurden zu 10 ccm der Lösung II 0.05 g Allylkohol zugegeben, dann Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt. Nach ca. 10 Min. wurde die Gelbfärbung durch einen Tropfen Kalilauge zum Verschwinden gebracht und der Methylalkohol bestimmt. Es wurden verbraucht 14.80 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Korrektur 0.2 ccm. Gef. 0.04577 g CH_3OH statt 0.04602 g = 99.45 %.

Die Nitrit-Methode ist somit für alle Methylalkohol-Bestimmungen geeignet, jedoch unter der Voraussetzung, daß Äthyl-, Propyl- oder Isopropylalkohol, sowie die Butyl- und Amylalkohole nicht gleichfalls vorhanden sind.

Wie vorläufige Versuche ergaben, kann auch der Äthylalkohol leicht quantitativ auf diesem Wege bestimmt und getrennt werden, nur muß man in diesem Falle das Entwicklungsgefäß in ein Wasserbad von ca. 40° einstellen. Auch für die quantitative Bestimmung von Gemischen des Methyl- und Äthylalkohols sowie überhaupt der einwertigen Alkohole und für deren Trennung von anderen Stoffen wird sich die Methode verwenden lassen. Hierüber, sowie über die Bestimmung einiger primärer Amine, Alkaloide usw. soll später berichtet werden.

Riga, Universität, Analytisches und synthetisches Laboratorium.

180. Géza Zemplén: Synthese der Amygdalinsäure aus Gentiobiose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 28. Februar 1924.)

Seit Jahren befaßte ich mich damit, das Amygdalin zu Derivaten eines Disaccharids abzubauen, um zu entscheiden, welche Biose im Amygdalin mit dem Mandelsäurenitril glucosidisch verbunden ist¹⁾. Meine Versuche zur Spaltung des Heptaacetyl-amygdalins oder seiner Derivate mit Eisessig-Bromwasserstoff blieben jedoch ohne faßbare Ergebnisse. Deshalb mußte ich meinen damaligen Arbeitsplan ändern und wählte folgenden Gedankengang: Es ist anzunehmen, daß bei der Bildung der Amygdalin-Biose das Mandel-Emulsin die Synthese ausführt. Ist diese Annahme richtig, so ist es wahrscheinlich, daß die Biose des Amygdalins mit der Gentiobiose identisch ist; denn diese Biose bildet sich aus Glucose in hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen unter der Einwirkung des Emulsins²⁾. Die Versuche von W. N. Haworth und G. C. Leitch³⁾ bewiesen, daß die Biose des Amygdalins eine 1.6-Glucosido-glucose ist, und deshalb ergibt die Säure-Hydrolyse des vollständig methylierten Amygdalins bzw. der Amygdalin-Biose dieselben Spaltstücke wie diejenige der vollständig methylierten Maltose. Wenn aber die Gentiobiose am Aufbau des Amygdalins tatsäch-

1) Géza Zemplén, B. 53, 996 [1920].

2) Ém. Bourquelot, H. Hérisséj und J. Coirre, C. r. 157, 732 [1913]; Journ. Pharm. Chim. [7] 8 441 [1913].

3) Soc. 121, 1921 [1922].

lich teilnimmt, so muß sie nach der Methode der englischen Forscher dieselben Spaltstücke geben wie die Maltose. Die 8-mal methylierte Gentiobiose gab mir bei der Säure-Hydrolyse: 2.3.5.6-Tetramethylglucose und 2.3.5-Trimethylglucose. Dieser Befund beweist, daß meine Annahme über die Identität der Amygdalin-Biose mit Gentiobiose richtig war.

Als ich diesen Teil meiner Arbeit ausgeführt hatte, sah ich, daß W. N. Haworth und B. Wylam die Konstitution der Gentiobiose ebenfalls nach der bewährten Methode erschlossen und schon am 15. November 1923 in der Sitzung der Englischen Chemischen Gesellschaft die Identität der Gentiobiose mit der Amygdalin-Biose vorgetragen haben.

Die von zwei verschiedenen Seiten bewiesenen Tatsachen waren mir jetzt genügende Grundlagen, um die Synthese eines Amygdalin-Derivates aus Gentiobiose zu versuchen, und deshalb wählte ich folgenden Weg: Glucose wurde mittels Emulsins nach der schon vor Jahren ausgearbeiteten Methode⁴⁾ in Gentiobiose bzw. Oktaacetyl-gentiobiose übergeführt. Die Acetobromverbindung konnte daraus nach einigen orientierenden Versuchen ebenfalls krystallisiert erhalten werden. Die Eigenschaften derselben sind viel schlechter als z. B. diejenigen der Aceto-bromcellobiose, weil sie gegen Eisessig-Bromwasserstoff und verschiedene andere Agenzien viel empfindlicher ist. Deshalb konnten weder ich, noch Hudson⁵⁾ diese Verbindung früher krystallisiert erhalten. Die Aceto-bromgentiobiose wurde dann mit *d, l*-mandelsaurem Silber nach dem Beispiel von P. Karrer, R. Baumgarten, S. Günther, W. Harder und L. Lang⁶⁾ umgesetzt. Dabei entstand hauptsächlich der krystallisierte Heptaacetyl-gentiobiose-mandelsäure-ester, daneben aber in leidlicher Ausbeute die gesuchte, amorphe Heptaacetyl-gentiobiosido-*d, l*-mandelsäure oder die Heptaacetyl-amygdalinsäure. Da das aus natürlichem Amygdalin hergestellte Vergleichsobjekt, sowie auch das synthetische Produkt amorph sind, so ist ein genauer Vergleich der beiden Präparate sehr erschwert. Immerhin zeigen beide Präparate dieselben Haupteigenschaften. Nur in der Drehung zeigt sich ein größerer Unterschied. Dieser wird einerseits dadurch verursacht, daß die Racemisierung des Mandelsäure-Restes bei der Darstellung der Amygdalinsäure aus Amygdalin nicht vollständig ist, andererseits dadurch, daß bei der Umsetzung der Aceto-bromgentiobiose mit dem mandelsauren Silber teilweise eine Spaltung der *d, l*-Mandelsäure in die optisch-aktiven Komponenten eintritt, wie dies von Karrer bei ähnlichen Reaktionen bewiesen wurde.

Um die vollständige Synthese des Amygdalins auszuführen, ist jetzt nur noch ein Weg von der Amygdalinsäure aus bis zum Amygdalin zu erschließen. Ich bin dabei, diese Versuche anzustellen. Weiterhin ist aber noch ein anderes, wichtiges Problem zu lösen, nämlich die Überführung des Amygdalins in ein mandelsäure-freies Derivat der Gentiobiose. Viele ergebnislose Versuche haben mich zu der Methode von P. Brigl⁷⁾ geführt, der die Umwandlungen der acylierten

⁴⁾ Géza Zemplén, B. 48, 233 [1915].

⁵⁾ C. S. Hudson und J. M. Johnson, Am. Soc. 39, 1272 [1916]; C. 1917, II 675.

⁶⁾ Helv. 4, 130 [1921]. ⁷⁾ II. 126, 120 [1923].

Zucker mit Phosphorpentachlorid in ausgezeichneter Art untersuchte. Seine Arbeiten zeigten mir, daß die Maltose z. B. unter den beschriebenen Versuchsbedingungen nicht in Glucose gespalten wird. Ich unternahm deshalb, diese Methode auf das Heptaacetyl-amygdalin anzuwenden. Nach vielen Versuchen konnte ich einige Gramm einer krystallisierten Substanz isolieren, die nach ihren Eigenschaften ein Derivat der Gentiobiose darstellt, welchem der Mandelsäure-Rest nicht mehr anhaftet. Ich werde demnächst nähere Angaben über diese Versuche mitteilen.

Beschreibung der Versuche.

Heptamethyl-methylgentiobiosid, $C_{12}H_{14}O_3(OCH_3)_8$.

18 g Oktaacetyl-gentiobiose werden in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1 g metallischem Natrium in 50 ccm absolutem Methylalkohol versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Natriummethylat-Additionsverbindung der Gentiobiose aus. Sie wird abgesaugt, mit trockenem Äther verrieben, wieder abgesaugt, tüchtig mit Äther gewaschen, dann die Paste sofort in den Methylierungsapparat eingeführt und mit 38 ccm Dimethylsulfat übergeben. Mit einem rasch laufenden Rührer wird das Reaktionsgemisch durchgerührt, während man bei $+10^\circ$ sehr langsam unter fortwährendem Rühren 20 ccm Natronlauge zutropft (Dauer mehr als $1\frac{1}{2}$ Stdn.). Die Lauge wird hergestellt, indem man 36 g festes Natriumhydroxyd in einer Porzellanschale mit 70 ccm Wasser erwärmt, die Flüssigkeit noch warm durch Asbest filtriert und nach dem Erkalten 20 ccm herausnimmt. Während des Zutropfens geht die suspendierte Natriummethylat-Verbindung langsam in Lösung, und das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf Zimmertemperatur. Das rasche Rühren wird noch 3 Stdn. bei Zimmertemperatur fortgesetzt, dann erwärmt man allmählich auf 30° und tropft bei dieser Temperatur den Rest der Lauge langsam zu. Wenn etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtlauge verbraucht sind, wird die Temperatur mit Hilfe eines Wasserbades langsam gesteigert, so daß am Ende des Eintropfens die Temperatur von 70° erreicht wird. Dies dauert ungefähr 2 Stdn. Jetzt wird noch weiter erwärmt und schließlich zwischen 90° und 100° $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt. Nach dem Erkalten erhält man einen hellgelben Sirup und einen aus Natriumsulfat bestehenden Niederschlag. Ohne den Niederschlag abzutrennen, wird die ganze Reaktionsmasse nochmals methyliert. Dazu nimmt man wieder 38 ccm Dimethylsulfat und 36 g Natriumhydroxyd in 70 ccm Wasser. Man übergießt die Masse mit dem Dimethylsulfat, setzt den Rührer in Gang und tropft, bei 30° beginnend, die ganze Natronlauge innerhalb etwa 3 Stdn. zu, indem man die Temperatur ganz allmählich erhöht, so daß am Ende des Zutropfens 70° erreicht sind. Jetzt wird rasch weiter auf 90 — 100° erwärmt und noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur turbiniert. Die Farbe des Reaktionsgemischs bleibt nach der zweiten Methylierung noch immer hellgelb. Jetzt folgt noch eine dritte Methylierung unter genau denselben Bedingungen, wie die zweite. Zuletzt wird die abgekühlte Reaktionsmasse abgesaugt, der Niederschlag mit Chloroform gewaschen und die wäßrige Flüssigkeit mit Chloroform im Scheidetrichter 3-mal ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Auszüge werden mit wenig destilliertem Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Man erhält 11.3 g eines hellgelb gefärbten Sirups. Derselbe wird mit Methyljodid und Silberoxyd weiter

methyliert. Zu dem Zweck wird der Sirup in 50 ccm Jodmethyl gelöst und nach Zugabe von 20 g Silberoxyd 48 Stdn. zum Sieden erwärmt. Dann wird filtriert, der Niederschlag mit Chloroform ausgewaschen und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand erstarrt teilweise krystallinisch. Er wird mit Petroläther verrieben, wobei eine starke Krystallisation einsetzt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die so gewonnene Substanz wiegt 7 g. Sie wird nochmals 4 Tage mit 25 ccm Jodmethyl und 10 g Silberoxyd methyliert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, wobei die Temperatur des Bades zuletzt auf 100° erhöht wird. Dabei erstarrt der Sirup krystallinisch in dem Kolben und schmilzt nicht. Der Rückstand wird in heißem Petroläther gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung ansäurenrein aus. Die Ausbeute beträgt 6 g.

Methoxyl-Bestimmung. 0.1274 g Stbst.: 0.5196 g AgJ.

$C_{12}H_{14}O_3(OCH_3)_8$. Ber. OCH_3 54.63. Gef. OCH_3 53.9.

Polarimetrische Bestimmung in Wasser. 0.5158 g Stbst., Gesamtgewicht 15.5772 g, spez. Gewicht 1.0885, Drehung im 1-dm-Rohr 0.77° nach links.

$$[\alpha]_D^{11} = - \frac{0.77^\circ \times 15.5772}{1 \times 1.0885 \times 0.5158} = -22.89^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Setzt man zu obiger Lösung 1 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt am Rückflußkühler, so erhöht sich die Drehung nach 3 Stdn. von -0.77° auf +2.48° und bleibt danu auch bei weiterem Erwärmen konstant.

Polarimetrische Bestimmung in Alkohol. 0.2394 g Stbst., Gesamtgewicht 8.2386 g, spez. Gew. 0.8238, Drehung im 1-dm-Rohr bei 16.5° -0.50°.

$$[\alpha]_D^{16.5} = - \frac{0.50^\circ \times 8.2386}{1 \times 0.8238 \times 0.2394} = -20.89^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das Heptamethyl-methylgentiobiosid bildet schöne, farblose, lange Nadeln, die im Capillarrohr bei 109° schmelzen. Sie sind in jedem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel leicht löslich, nur in kaltem Petroläther schwer löslich.

Hydrolyse des Heptamethyl-methylgentiobiosids.

Bildung von 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose und 2.3.5-Tri-methyl-glucose.

5.5 g Heptamethyl-methylgentiobiosid werden in einer Lösung von 10 ccm konz. Schwefelsäure in 165 ccm destilliertem Wasser gelöst und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Jetzt wird in einer Schale auf dem Wasserbade mit Bariumcarbonat neutralisiert, mit Tierkohle geschüttelt und klar filtriert. Der Niederschlag wird mit Alkohol tüchtig ausgewaschen, dann die gesammelten Filtrate unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absol. Alkohol behandelt, filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck wieder verdampft. Der Rückstand beträgt 5.5 g. Er wird, an der Geryk-Pumpe fraktioniert und in drei Fraktionen zerlegt:

I. Fraktion: Sdp. 150—155°	2.31 g,
II. Fraktion: » 155—175°	1.22 g,
III. Fraktion: » 175°	0.91 g.

Die I. Fraktion wurde in warmem Petroläther gelöst. Beim Erkalten fielen die charakteristischen Nadeln der 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose aus, Schmp. 82°. Ein älteres, ebenfalls nur einmal aus Petroläther umgelöstes Präparat, welches aus Glucose über die Pentamethyl-glucose gewonnen war,

schmolz ebenfalls bei 82°. Misch-Schmp. 82°. Da ganz klar ist, daß das eine Spaltprodukt unbedingt 2.3.5.6-Tetramethyl-glucose sein muß, so verzichtete ich auf eine weitere Identifizierung.

Die III. Fraktion enthält die zweite Komponente. Schon der Siedepunkt deutet darauf hin, daß es sich um eine Trimethyl-glucose handelt. Vorversuche, die ich mit Trimethyl-lävoglucosan angestellt hatte, zeigten, daß die durch Hydrolyse des letzteren erhaltene Trimethyl-glucose ähnliche Eigenschaften hat. Das Oxydationsprodukt verhält sich nämlich wie ein Zuckersäure-halblacton.

0.9 g des Sirups werden mit 10 ccm Salpetersäure (D. 1.2) auf 80° erwärmt. Nach Beginn der Oxydationserscheinungen wird 3½ Stdn. bei 65—68° gehalten. Jetzt wird mit Wasser verdünnt und unter vermindertem Druck verdampft, dann der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen, verdampft und diese Operation 5-mal mit Wasser, dann 2-mal mit absol. Alkohol, endlich mit trockenem Äther wiederholt. Es hinterbleibt ein gelblicher Sirup, der bei 70° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Ausbeute 0.739 g.

Titration. 0.1006 g des Sirups werden in wäßrig-alkoholischer Lösung gegen Phenol-phthalein titriert. Während des Titrierens verhält sich die Substanz als echtes Lacton, indem sie die Hälfte der Lauge sofort, die andere Hälfte nur langsam verbraucht. Es wurden verbraucht zur vollständigen Neutralisation 7.4 ccm $n/10$ -NaOH-Lösung, während die Theorie 8.59 ccm verlangt. Ähnliche Abweichungen kann man bei der Oxydation der Trimethyl-glucose aus Trimethyl-lävoglucosan ebenfalls beobachten.

Polarimetrische Bestimmung in Wasser. 0.4676 g Sbst., Gesamtgewicht 10.4012 g, spez. Gew. 1.0401, Drehung im 1-dm-Rohr bei 16.5° + 2.64°, mithin:

$$[\alpha]_D^{16.5} = + \frac{2.64^\circ \times 10.4012}{1 \times 1.0401 \times 0.4676} = + 56.46^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Aceto-bromgentiobiase, $C_{12}H_{14}O_3(O.CO.CH_3)_7.Br$.

10 g Oktaacetyl-gentiobiase werden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und 25 ccm einer stark gekühlten Eisessig-Bromwasserstoffsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt 1½ Stdn. stehen, dann wird in Eiswasser gegossen, die Chloroform-Schicht getrennt und dann noch 4-mal mit Eiswasser gewaschen, bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Die Chloroform-Lösung wird rasch mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat unter vermindertem Druck bei niedriger Temperatur bis zu einem dicken Öl eingengt. Dieses wird mit absol. Äther aufgenommen, wobei die Aceto-bromgentiobiase zunächst in Lösung geht, dann kristallinisch ausfällt. Ausbeute 5 g. Ein anderes Verfahren, nach dem das Produkt ebenfalls und mit derselben Ausbeute zu gewinnen ist, besteht darin, daß man das eingengte Öl unter Rühren in Petroläther gießt, wobei eine Schmiere ausfällt. Die Mutterlauge wird abgossen, der Rückstand mit absol. Äther übergossen und mit dem Glasstab tüchtig durchgearbeitet. Dabei gehen die Verunreinigungen in Lösung, und man erhält als Kristallpulver die Aceto-bromgentiobiase. Es wird abgesaugt und mit absol. Äther gewaschen, dann bei Zimmertemperatur getrocknet. Schmp. 131—133.5°

0.1468 g Sbst.: 0.0416 g Ag Br.

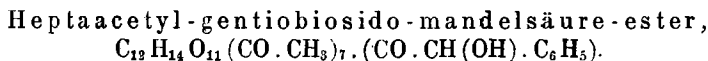
$C_{26}H_{35}O_{17}Br$ (699.22). Ber. Br 11.43. Gef. Br 12.06.

Polarimetrische Bestimmung in Chloroform. 0.4469 g Sbst., Gesamtgewicht 22.7625 g, spez. Gewicht 1.5175, Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° + 3.33°.

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{3.33^\circ \times 22.7625}{1 \times 1.5175 \times 0.4469} = + 111.8^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Einwirkung von Aceto-bromgentiobiose auf *d, l*-mandel-saures Silber.

Man löst 8.5 g Aceto-bromgentiobiose in 100 ccm trockenem Benzol, setzt 5 g *d, l*-mandelsaures Silber zu und erwärmt im Ölbad unter Rückfluß in einem mit Chlorcalcium-Rohr geschlossenen Apparat 1½ Stdn. zum gelinden Sieden. Das Filtrat enthält kein Brom mehr. Es wird filtriert, der Rückstand mit trockenem Benzol ausgewaschen und die vereinigten Filtrate unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absol. Äther übergossen, unter vermindertem Druck wieder verdampft, dann mit absol. Äther behandelt. Dabei geht die Heptaacetyl-amygdalinsäure sowie ein Teil des Heptaacetyl-gentiobiosido-mandelsäure-esters in Lösung. Der in Äther unlösliche Rückstand wirkt stark reduzierend und besteht hauptsächlich aus dem



Der Rohester wiegt 3.2 g. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildet er kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 209° unter Brüunung und Zersetzung. Beginnt schon gegen 205° zu sintern.

Polarimetrische Bestimmung in Chloroform. 0.5242 g Sbst., Gesamtgewicht 22.8088 g, spez. Gew. 1.5206, Drehung im 1-dm-Rohr bei 17.5° — 0.34° nach links.

$$[\alpha]_D^{17.5} = - \frac{0.34^\circ \times 22.8088}{1 \times 1.5206 \times 0.5242} = - 9.73^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Reduktion vor und nach der Hydrolyse. 0.0580 g des Esters werden mit Alkohol erwärmt, bis Lösung eintritt; dann wird rasch abgekühlt, einige Tropfen Natronlauge zugegeben und langsam mit Wasser verdünnt. Dabei geht die Substanz vollkommen in Lösung. In der Lösung sind 23.9% Glucose vorhanden (nach Bertrand bestimmt). Da ganz reine Oktaacetyl-gentiobiose bei ähnlicher Behandlung Zahlen gibt, die das Verhältnis von Glucose und Gentiobiose zu 48.97:29.12 ergeben, so entsprechen die gefundenen 23.9% Glucose einem Gentiobiose-Gehalt von 40.1%. Die Theorie verlangt 44.33%.

0.0270 g werden, wie zuvor angegeben, verseift; dann wird das Reaktionsgemisch mit soviel konz. Salzsäure angesäuert, daß es 5% Salzsäure enthält, und 2 Stdn. im kochenden Wasserbade hydrolysiert. Jetzt wird die entstandene Glucose nach Bertrand bestimmt. Gefunden 44.94% Glucose. Die Theorie verlangt 46.72%, berechnet für $C_{34}H_{42}O_{20} = 770.51$.

Diese Zahlen beweisen genügend, daß der Ester vorliegt. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther. Aus heißem Alkohol läßt sie sich bequem umkrystallisieren.

Heptaacetyl-gentiobiosido-*d, l*-mandelsäure (Heptaacetyl-amygdalinsäure), $(C_6H_5)(COOH)CH \cdot O \cdot C_{12}H_{14}O_{10}(CO \cdot CH_3)_7$.

Die oben erwähnte ätherische Lösung des zur Trockne eingedampften Reaktionsgemischs enthält die Heptaacetyl-amygdalinsäure. Um sie zu gewinnen, wird die ätherische Lösung mit 0.1-proz. Ammoniak vorsichtig bei 0° ausgeschüttelt, bis die wäßrige Schicht alkalisch reagiert. Die vereinigten Auszüge werden mit einigen Tropfen 10-proz. Salzsäure angesäuert, wobei die Verbindung als flockiger Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 0.887 g. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Heptaacetyl-amygdalinsäure aus Amygdalin. Die

Substanz läßt sich ebenso wenig in krystallinischen Zustand bringen wie die natürliche Heptaacetyl-amygdalinsäure. Schmp. gegen 90°.

Polarimetrische Bestimmungen in Chloroform. 0.0640 g Sbst., Gesamtgewicht 14.8588 g, spez. Gew. 1.4859, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15° + 0.04°.

$$[\alpha]_D^{15} = + 6.25^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Ein zweites Präparat gab folgende Zahlen: 0.0853 g Sbst., Gesamtgewicht 14.8625 g, spez. Gew. 1.48625, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15° + 0.09°;

$$[\alpha]_D^{15} = + 10.55^{\circ}.$$

Heptaacetyl-amydalinsäure-Präparate zeigen — je nach dem Grad der Racemisierung des Mandelsäure-Restes bei der Temperatur der Verseifung — Drehungen, die meistens zwischen 0° und + 30° fallen.

Bestimmung der Reduktion nach der Hydrolyse. Vor der Hydrolyse mit Säuren reduziert das Präparat die Fehlingsche Lösung gar nicht, nach der Hydrolyse aber stark. 0.0230 g Sbst. gaben nach der Verseifung mit Natronlauge und Ansäuern der Lösung, so daß sie 5% Salzsäure enthält, nach 2-stdg. Hydrolyse im kochenden Wasserbade 43.8% Glucose, während die Theorie 46.72% verlangt, berechnet für $C_{34}H_{42}O_{30} = 770.51$.

Hrn. Dr. Alfons Kunz spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen wärmsten Dank aus.

181. Karl Friedrich Schmidt: Über den Imin-Rest¹⁾.

[Aus d. organ. Abtlg. d. Chem. Instituts d. Akademie Åbo, Finnland.]

(Eingegangen am 8. Januar 1924.)

Während die früheren Untersuchungen über den Zerfall des Azo-imids nur zu Ammoniak geführt haben²⁾, entsteht unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure bei mäßigem Erwärmen (schließlich bis auf 100°) eine Lösung, die Hydroxylamin in erheblichen Mengen enthält. Daß die nach der Gleichung $N_3H + H_2O = N_2 + H_2N.OH$ zu erwartende Hydroxylamin-Ausbeute nicht erreicht wird, beruht auf einer oxydierenden Nebenwirkung der Schwefelsäure, die auch an dem Auftreten von schwefliger Säure erkannt wird. Außer Spuren von Ammoniak sind weitere Reaktionsprodukte nicht nachzuweisen.

Bedeutend leichter, aber in anderem Sinne, wird in Benzol gelöste Stickstoffwasserstoffsäure an einer Berührungsfläche mit konz. Schwefelsäure zersetzt. Die Gasentwicklung hält hier bei Zimmertemperatur tagelang und bis zum vollständigen Verschwinden des Stickstoffwasserstoffs an, wenn nur die angewendete Menge Schwefelsäure dazu ausreichend war. Dabei scheidet sich aus der Säureschicht reichlich Hydrazin-Sulfat aus. In Lösung findet sich wenig Hydroxylamin und Anilin.

Führt man die Zersetzung benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure durch Schwefelsäure bei etwa 60° unter Turbinieren durch, so kehrt sich das Verhältnis der gebildeten Mengen Hydrazin und Anilin um, die Säureschicht erstarrt nach dem Verdünnen mit Eis zu einem Krystallbrei von Anilin-Sulfat, untermischt mit wenig Hydrazin-Sulfat.

Alle diese Umsetzungen sind nur als Reaktionen des Restes NH zu erklären, der aus dem Azo-imid durch Abspaltung eines Moleküls Stickstoff

¹⁾ vergl. K. F. Schmidt, Acta Academiae Aboensis math. et phys. II, 1 und Z. Ang. 36, 511.

²⁾ B. 23, 3027 [1890]; J. pr. [2] 58, 261; Am. Soc. 29, 18; B. 24, 2947 [1891].