

Zum Nachweis des Sorbits wurde das Verfahren von *Werder* benützt. Zu diesem Zwecke wurde der vorerwähnte Sirup mit der gleichen Menge konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und Benzaldehyd versetzt und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt, worauf es 12—14 Stunden in der Kälte stehen blieb. Nach Ablauf dieser Zeit gaben wir unter Schütteln 500 cm³ Wasser hinzu, wobei die gebildete Benzalverbindung als flockiger, weisser Niederschlag ungelöst blieb. Diesen haben wir mehrmals mit Wasser gewaschen, hierauf in Äther gelöst, die Ätherlösung zur Entfernung eventuell gebildeter Benzoesäure mit Natronlauge ausgeschüttelt und im Vakuum das Lösungsmittel verdampft. Dabei schied sich die Benzalverbindung als gallertige Masse ab, welche zuerst aus Benzol und dann zweimal aus kochendem Methylalkohol umgelöst wurde. Sie fällt auch aus diesem beim Erkalten in einer Form aus, die makroskopisch gallertig erscheint, aber anscheinend doch krystallin ist (Betrachtung unter dem Mikroskop). Nach dem Trocknen im Vakuum stellt sie ein farbloses Pulver dar, das bei 190—191° schmilzt.

Diese Verbindung ist verschieden von dem in der Literatur beschriebenen Dibenzal-sorbit mit Smp. 162°. Die Analyse zeigte, dass es sich um Tribenzal-sorbit handelte.

$C_{27}H_{26}O_6$	Ber. C 72,62	H 5,87%
	Gef. „ 72,25	„ 6,06%

Aus Sorbit (*Kahlbaum*) hergestellte Benzalverbindung hatte dieselben Löslichkeitsverhältnisse, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung.

Gef. C 72,31 H 5,85%

Die drei Tribenzal-sorbit-präparate aus Maltit, Lactit und Cellobit waren unter sich ebenfalls identisch.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

10. Über einige Derivate des Phenyl-glucamins

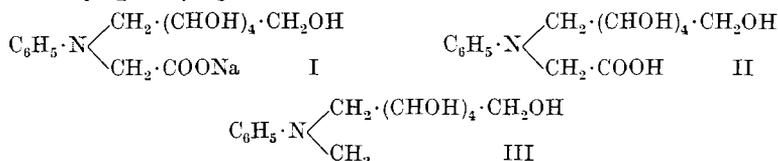
von P. Karrer und H. Salomon.

(18. XII. 36)

Aus Phenyl-glucamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$, welches durch katalytische Reduktion des Kondensationsproduktes aus Anilin und Glucose leicht zugänglich geworden ist¹⁾, haben wir einige Derivate hergestellt, die im folgenden beschrieben werden.

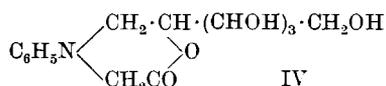
¹⁾ P. Karrer, H. Salomon, R. Kunz, A. Seebach, *Helv.* **18**, 1338 (1935).

Unter Innehaltung bestimmter Reaktionsbedingungen gelingt die Kondensation von Phenyl-glucamin mit Chloressigsäure zum phenyl-glucamin-essigsäuren Natrium (I), aus dem sich die freie Säure II darstellen lässt. Diese ist indessen auffallend unbeständig. Schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, noch leichter beim Erwärmen in Eisessig verliert sie 1 Mol Kohlendioxyd und geht dabei in N-Methyl-phenyl-glucamin (III) über

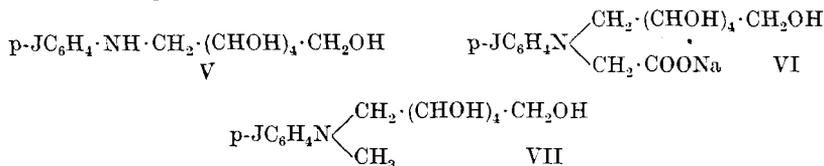


Verglichen mit Phenyl-glycin erweist sich die Säure II als unstabiler und neigt weit mehr zur thermischen Spaltung unter Kohlendioxyd-Abgabe.

Kondensiert man Phenyl-glucamin mit Chloressigsäure bei weniger stark alkalischer Reaktion, so bildet sich neben Phenyl-glucamin-essigsäure auch ein Lacton dieser Säure, dem man vermutlich die Formel IV zuerteilen darf



Bei der alkalischen Jodierung liefert Phenyl-glucamin p-Jodphenyl-glucamin V. Auch aus dieser Verbindung liess sich mittels Chloressigsäure in alkalischer Lösung ein Substitutionsprodukt, das p-jodphenyl-glucamin-essigsäure Natrium darstellen (VI). Dagegen ist es nicht gelungen, daraus die freie Säure rein zu erhalten, da sich diese noch viel leichter als die jodfreie Verbindung II unter Kohlendioxyd-Verlust zersetzt und in N-Methyl-p-jodphenyl-glucamin VII übergeht:



Experimenteller Teil.

Phenyl-glucamin-essigsäures Natron (Formel I).

10 g Phenyl-glucamin (1 Mol), 7,35 g Chloressigsäure (2 Mol) und 8,25 g Natriumcarbonat (2 Mol) werden in 100 cm³ Wasser am Rückflusskühler 5 Stunden gekocht und die Flüssigkeit heiss durch ein Faltenfilter in eine Krystallisierschale filtriert. Am nächsten Morgen ist die ganze Masse zu einem Krystallkuchen erstarrt, der

abgenutzt, gut abgepresst, erst mit wenig kaltem Wasser und dann noch mit Alkohol gewaschen wird. Es hinterbleibt ein rein weisses Salz, 11 g, das für weitere Verarbeitung schon rein genug ist. Aus der Mutterlauge lassen sich durch weiteres Einengen noch 2—3 g gewinnen. Das so erhaltene Salz enthält 1 Mol Krystallwasser. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht dagegen in warmem Wasser und krystallisiert daraus in schönen Nadeln. In absolutem Alkohol löst es sich wenig, gut dagegen in ca. 80-proz., krystallisiert daraus mit 1 Mol Krystallalkohol. Krystallwasser und Krystallalkohol entweichen selbst im Vakuum bei 100° schwer. Das Salz verliert das Krystallwasser erst bei 120—130°. Beim Schmelzen sieht man daher, dass bei dieser Temperatur Erweichen und Sintern eintritt, die Substanz wird dann wieder fest und schmilzt bei ca. 210—212°.

Zur Analyse wurde das Salz im Hochvakuum bei 100° auf Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{14}H_{20}O_7NNa$	Ber. C 49,83	H 5,98	N 4,15%
(337,1)	Gef. ,, 49,39	,, 6,11	,, 4,38%

Phenyl-glucamin-essigsäure (Formel II).

Das vorbeschriebene Natriumsalz wird unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge (1 Mol) Salzsäure versetzt. Die Lösung darf schwach kongosauer reagieren. Beim Zusatz der Salzsäure scheidet sich sofort die in Wasser in der Kälte recht schwerlösliche freie Phenyl-glucamin-essigsäure ab und nach einigem Stehen ist die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Man nimmt daher die Operation am besten in einer Krystallierschale vor, bringt die Masse auf eine Nutsche, nutschet gut ab und wäscht mit kaltem Wasser, zum Schluss mit Alkohol nach. Am besten wird aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, in dem sich die Säure ziemlich gut löst und daraus in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiert. In kaltem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Smp. 139—140° unter Gasentwicklung.

$C_{14}H_{21}O_7N$	Ber. C 53,31	H 6,70	N 4,44%
(315,1)	Gef. ,, 53,58	,, 6,80	,, 4,86%

N-Methyl-phenyl-glucamin.

Die Kohlendioxydabspaltung aus Phenyl-glucamin-essigsäure geht schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit überschüssiger Essigsäure vor sich, aber man muss in diesem Fall längere Zeit erwärmen und die Lösung eindampfen, wobei ziemlich starke Blaugrünfärbung eintritt. Am besten und fast quantitativ erhält man das N-Methyl-phenyl-glucamin, wenn man Phenyl-glucamin-essigsäure mit Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. 3 g Phenyl-glucamin-essigsäure wurden mit ca. 20 cm³ Eisessig übergossen und der Brei auf dem

Wasserbade erwärmt. Die Säure geht allmählich in Lösung. Unter starker Kohlendioxydentwicklung erhält man eine schwach grünliche Flüssigkeit. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des N-Methyl-phenyl-glucamins krystallin aus, doch versetzt man am besten die Eisessiglösung direkt mit ca. dem doppelten Volumen Aceton, wodurch N-Methyl-phenyl-glucamin fast vollkommen ausgefällt wird. Die Krystallmasse wird abgenutscht und durch Waschen mit Aceton und Äther möglichst von Eisessig befreit und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. In heissem Alkohol löst sich N-Methyl-phenyl-glucamin gut, es ist dagegen sehr wenig löslich in der Kälte. In kaltem Wasser schwerlöslich, ziemlich leicht beim Erwärmen und sehr leicht löslich in verdünnter Mineralsäure. Smp. 150—151°.

$C_{13}H_{21}O_5N$	Ber. C 57,54	H 7,80	N 5,16	NCH_3 10,70%
(271,1)	Gef. „ 57,57	„ 7,58	„ 5,07	„ 9,53%

Lacton der Phenyl-glucamin-essigsäure.

Erhitzt man ein Mol Phenyl-glucamin mit 2 Mol Chloressigsäure und einem Mol Natriumcarbonat, also nur mit der zur Bindung der frei werdenden Salzsäure notwendigen Menge Soda in Wasser, so verläuft die Reaktion etwas anders als unter Zusatz von 2 Mol Natriumcarbonat. Nach 4—5stündigem Erhitzen scheidet sich, schon aus verdünnter Lösung, ein in Wasser sehr schwer lösliches Produkt ab, das sich als das Lacton der Phenyl-glucamin-essigsäure erwies. Diese Substanz ist in kaltem Wasser und auch in siedendem Alkohol fast unlöslich. Bei längerem Kochen mit Wasser geht sie allmählich in Lösung. Die Lösung reagiert dann stark lakmussauer. Der grösste Teil des Lactons scheidet sich beim Abkühlen in schön glänzenden Krystallen wieder ab. Smp. 205—206°. Mit etwas Natronlauge übergossen, löst sich das Lacton sofort unter Bildung des phenyl-glucamin-essigsäuren Natriums auf, das auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung in schönen kugeligen Nadelaggregaten auskrystallisiert.

Analyse des Lactons:

$C_{14}H_{19}O_6N$	Ber. C 56,55	H 6,45	N 4,71%
(297,1)	Gef. „ 56,97	„ 6,45	„ 5,16%

In der ursprünglichen Lösung, aus der sich das Lacton abgeschieden hatte, ist ein Gemisch des Natriumsalzes der Phenyl-glucamin-essigsäure, von freier Phenyl-glucamin-essigsäure und von N-Methyl-phenyl-glucamin enthalten, das sich indessen nur schwer trennen lässt.

p-Jodphenyl-glucamin (Formel V).

Zu einer möglichst konzentrierten wässrigen Lösung von Phenyl-glucamin (1 Mol) (heiss gelöst und abkühlen lassen) wird eine konz. wässrige Lösung von 1,5—1,6 Mol Kaliumbicarbonat gegeben. Die Lösung wird in einem Porzellanbecher mittels eines guten Rührers

stark turbiniert und bei einer Temperatur von 10—15° 1 Mol fein pulverisiertes Jod im Verlaufe von 1—2 Stunden portionsweise hinzugegeben. Nachdem alles Jod eingetragen, rührt man eine Stunde weiter, kühlt dann den Becher in Eiswasser und nutschts nach 1—2 Stunden ab. Die blaugrüne Masse wird auf der Nutsche erst mit Eiswasser, zum Schluss mit etwas Alkohol gewaschen und einmal aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle (Heisswassertrichter) umkrystallisiert. Nach dem Stehen in der Kälte nutschts man ab und krystallisiert die noch etwas blaue Masse ein zweites Mal aus siedendem Alkohol (Heisswassertrichter) unter Zusatz von Tierkohle um. Sie ist dann nur noch ganz schwach gefärbt und analysenrein.

$C_{12}H_{18}O_5NJ$	Ber. C 37,59	H 4,75	N 3,66	J 33,15%
(383,1)	Gef. „ 37,93	„ 5,07	„ 3,94	„ 32,16%

p-Jodphenyl-glucamin-essigsäures Natrium.

0,1 Mol p-Jodphenyl-glucamin werden mit 500 cm³ Wasser im Rundkolben übergossen, mit 2 Mol wasserfreiem Natriumcarbonat und 2 Mol Monochloressigsäure versetzt und am Rückflusskühler über freier Flamme 5 Stunden gekocht. Dann wird nochmals 1 Mol Natriumcarbonat und 1 Mol Monochloressigsäure hinzugegeben und weitere 3 Stunden erhitzt. Man lässt über Nacht stehen. Die Lösung hat sich etwas dunkel gefärbt, aber unverändertes Jodphenyl-glucamin ist höchstens noch in ganz geringer Menge abgeschieden. Es wird abgenutschts und die Lösung im Vakuum konzentriert. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass sich unter diesen Bedingungen nach der Konzentration auf die Hälfte kein Jodphenyl-glucamin mehr abscheidet. Die Lösung kann daher sofort im Vakuum auf ca. 125 cm³ eingedampft werden. Sie wird noch heiss in eine Schale gegossen, und alsbald setzt die Krystallisation ein. Nach dem Stehen über Nacht ist die ganze Masse zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, der eventuell mit wenig Eiswasser angerieben, zerkleinert, und dann auf einer ziemlich geräumigen Nutsche abgenutschts und gut abgepresst wird. Er wird zuerst noch mit kleinen Mengen Eiswasser, dann mit etwas 50-proz. Alkohol und schliesslich mit 95-proz. Alkohol nachgewaschen, bis die abfliessende Lösung farblos erscheint. In dieser Weise erhält man aus 38 g Phenyl-glucamin nach dem Trocknen im Vakuum ca. 36 g p-Jodphenyl-glucamin-essigsäures Natrium. Die Prüfung auf Chlorion (Kochsalz) zeigt, dass dieses höchstens in Spuren vorhanden ist. Die wässerige, alkalische Mutterlauge, auf dem Wasserbad eingeengt, gibt eine zweite Krystallisation von ca. 8 g Salz, die genau wie oben behandelt wird. Diese enthält aber gewöhnlich Kochsalz, ist auch sonst weniger rein und muss daher nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert werden.

Dieses Salz enthält ein Mol Wasser, das erst bei ca. 130° entweicht, wobei die Substanz zusammensintert. Das vakuumtrockene Salz schmilzt daher unscharf bei 130—140°, wird dann wieder fest. Das im Vakuum bei 130° getrocknete Salz schmilzt dagegen bei 228—230°.

Das Natriumsalz der Jodphenyl-glucamin-essigsäure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in warmem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in schönen Nadelbüscheln. Von Alkohol wird das Salz nur sehr wenig aufgenommen. Mit siedendem Alkohol ausgezogen, krystallisiert es daraus in glänzenden Nadeln, die bei 228° schmelzen. Gut umkrystallisieren lässt sich das Salz, wenn man es in warmem Wasser aufnimmt und die konzentrierte warme Lösung mit Alkohol versetzt. Aus ca. 75-proz. Alkohol krystallisiert das Salz mit 1 Mol C₂H₅OH, das bei 100° im Vakuum noch nicht entweicht.

C ₁₄ H ₁₉ O ₇ NJNa, C ₂ H ₅ OH	Ber. C 37,70	H 4,97	N 2,75	J 24,95	Na 4,52%
(509,1)	Gef. „ 37,71	„ 5,22	„ 2,98	„ 25,30	„ 4,43%

Die dem Natriumsalz entsprechende freie Säure lässt sich anscheinend überhaupt nicht isolieren, und auch ein dem Lacton aus Phenyl-glucamin-essigsäure entsprechendes Produkt scheint nicht gebildet zu werden. Die freie Jodphenyl-glucamin-essigsäure ist äusserst unbeständig. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit etwas überschüssiger Essigsäure in der Kälte und lässt die Lösung einige Zeit stehen, so beginnt alsbald Abscheidung eines schön krystallisierten Körpers. Versuche zeigten, dass dieser in Alkali nicht mehr löslich ist, auch nicht beim Erwärmen, resp. er geht zwar in der Hitze in Lösung, aber nicht unter Salzbildung, denn er krystallisiert beim Abkühlen wieder aus. Er ist weder Säure noch Lacton. Erwärmt man eine Lösung des Natriumsalzes der p-Jodphenyl-glucamin-essigsäure mit etwas überschüssiger Essigsäure, so sieht man alsbald eine lebhaft Gasentwicklung, die auch ohne weitere Wärmezufuhr fortschreitet, und beim Abkühlen scheidet sich dann derselbe vorerwähnte, schön krystallisierende Körper ab. Die Untersuchung dieser Verbindung hat gezeigt, dass sie aus p-Jodphenyl-glucamin-essigsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstand und N-Methyl-jodphenyl-glucamin ist. Die Ausbeute an diesem Körper ist fast quantitativ. In kaltem Alkohol ist er fast unlöslich und krystallisiert aus heissem Alkohol in silberglänzenden Krystallen. Der Schmelzpunkt ist unscharf; bei 140° wird die Substanz blau, bei 152° tritt Zersetzung ein. Auch dieser Neutralkörper zeigt, besonders in Gegenwart von etwas Säure an der Luft, die Eigenschaft, grünlich bis blau zu werden. Zur Analyse wurde einmal aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

C ₁₃ H ₂₀ O ₅ NJ	Ber. C 39,27	H 5,09	N 3,53	J 31,99	NCH ₃ 7,3%
(397,1)	Gef. „ 39,23	„ 5,05	„ 3,65	„ 31,35	„ 6,48%

Es wurde noch ein Versuch gemacht, die freie p-Jodphenyl-glucamin-essigsäure herzustellen, und zwar analog dem Verfahren, das bei der Phenyl-glucamin-essigsäure zum Ziele führte. Nach vorsichtigem Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure (nicht kongosauer) erhält man eine Lösung, aus der sich erst nach längerer Zeit ein Niederschlag abscheidet. Nach dem Abnutschen reagiert der Rückstand noch sauer, schmilzt niedriger als N-Methyl-p-jodphenyl-glucamin und ist anscheinend ein Gemisch. Beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Wasser erhält man reines N-Methylderivat.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

11. Absorptionsspektren einiger aromatischer Ester

von H. Mohler und J. Pólya.

(21. XII. 36)

Die hier mitgeteilten Messungen wurden im Rahmen der Kirschwasseruntersuchungen¹⁾ ausgeführt. Es interessierte die Änderung des Absorptionsspektrums einfacher aromatischer Säuren (Benzoesäure, Phenylessigsäure) und von Benzylalkohol bei der Veresterung dieser Verbindungen. In den bisherigen spektroskopischen Untersuchungen wurden vorwiegend Ester mit aliphatischen oder mit aliphatischen und aromatischen, seltener mit zwei aromatischen Komponenten berücksichtigt²⁾. Von uns wurden folgende Substanzen gemessen:

1. aliphatische Säure-Benzylalkohol: Capronsäure-benzyl-ester, Laurinsäure-benzyl-ester;

2. aromatische Säure-aliphatischer Alkohol: Benzoesäure-äthyl-ester, Benzoesäure-lauryl-ester und Phenylessigsäure-lauryl-ester;

3. aromatische Säure-aromatischer Alkohol: Benzoesäure-benzyl-ester.

Die nach der Methode von V. Henri³⁾ in Hexanlösung bestimmten Kurven dieser Verbindungen sind in Fig. 1 dargestellt⁴⁾. Als Ordinaten wurden die $\log \epsilon$ Werte

$$\left(\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \times \log \frac{I_0}{I}, c = \text{Mol/Liter}\right),$$

¹⁾ H. Mohler und W. Hämmerle, Z. Unters. Lebensm. **70**, 329 (1935); Mitt. **27**, 40 (1936).

²⁾ Z. B. H. Ley und B. Arends, Z. physik. Ch. [B] **17**, 177 (1932); A. Hillmer und P. Schorning, Z. physik. Ch. [A] **167**, 407 (1933); **168**, 81 (1934).

³⁾ Physikal. Z. **14**, 515 (1913).

⁴⁾ Die Feinzeichnung der Kurven verdanken wir Herrn stud. chem. J. Sorge.