

hervorgeht. Der Saure von Fischer und Jourdan sprach ich die Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zu, weil sie erstens von der mei-nigen ganz verschieden ist und weil zweitens bei ihrer Darstellung aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure Anilin als Nebenproduct auftritt. Die Säure der HH. Japp und Klingemann hat ihrer Bildungsweise nach gleichfalls die symmetrische Constitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$   $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}$ , jedoch geben die genannten Autoren für dieselbe den Schmelzpunkt  $162^\circ$  an, während Fischer und Jourdan  $152 - 153^\circ$  als Schmelzpunkt ihrer Säure gefunden haben. Es muss daher bis auf weiteres unentschieden bleiben, ob die Fischer-Jourdan'sche Säure in der That die symmetrische Constitution besitzt, da das Auftreten von Anilin auch durch weitergehende Zersetzung erklärt werden könnte.

Ich beabsichtige, diese Frage demnächst auf experimentellem Wege zu entscheiden.

### 637. Peter Griess und G. Harrow: Ueber die Einwirkung aromatischer Diamine auf Zuckerarten.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 18. November.)

In der gegenwärtigen Mittheilung möchten wir eine kurze Uebersicht über die Resultate geben, welche wir beim Studium der Einwirkung von Arabinose und Galactose auf einige aromatische Diamido-verbindungen erhalten haben.

#### Arabinose und *o*-Diamidobenzol.

Gemäss unseren früheren Angaben<sup>1)</sup> werden aus Traubenzucker und *o*-Diamidobenzol, unter geeigneten Bedingungen, nicht weniger als vier neue Körper erhalten; die Einwirkung der Arabinose auf *o*-Diamidobenzol dagegen ist viel weniger verwickelt, indem sie, unter denselben Umständen, zur Bildung von nur zwei neuen Verbindungen Veranlassung giebt. Da die eine der letzteren von gummiartiger Beschaffenheit ist und überhaupt wenig Einladendes zu einem genaueren Studium zu bieten schien, so haben wir dieselbe vorläufig nicht näher unter-

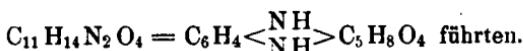
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2205.

suchen wollen, über die andere aber, die sehr gute physikalische Eigenschaften besitzt, sind wir im Stande hier einige eingehendere Angaben zu machen. Wir möchten dieselbe als

### Arabino-*o*-Diamidobenzol

bezeichnen. Was dessen Darstellung anbelangt, so hat man nur nöthig, die neutralen oder auch mit etwas Essigsäure versetzten wässrigen Lösungen von 1 Molekül *o*-Diamidobenzol und zwei Molekülen Arabinose<sup>1)</sup> mit einander zu vermischen und die Mischung dann so oft unter Wiederersetzen des verdunstenden Wassers nahezu zur Trockene einzudampfen, bis keine Vermehrung der sich bildenden Krystalle mehr bemerkbar ist. Werden letztere nun von der Mutterlauge, in welcher sich die erwähnte gummiartige Substanz befindet, durch Filtration getrennt und dann, mit Anwendung von etwas Thierkohle, mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert, so erhält man sie vollständig rein.

Ihre Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel



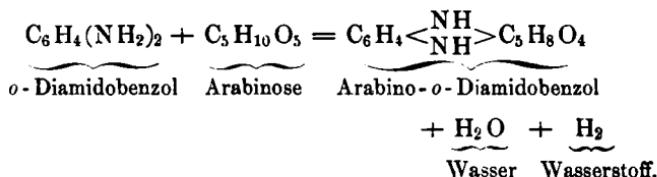
	Berechnet	Gefunden
C <sub>11</sub>	132	55.46
H <sub>14</sub>	14	5.88
N <sub>2</sub>	28	11.76
O <sub>4</sub>	64	26.90
	238	100.00

Was die Entstehungsweise des Arabino-*o*-Diamidobenzols anbelangt, so ist diese nur dann leicht verständlich, wenn man sich der Ansicht von Kiliani<sup>2)</sup> anschliesst, nach welcher die Arabinose nicht isomer dem Traubenzucker ist, sondern die Formel C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> besitzt. Bei Zugrundelegung dieser Formel könnte dann die Bildung des Ara-

<sup>1)</sup> Die zu diesen Versuchen dienende Arabinose verdanken wir zum Theil der Güte unseres Freundes Hrn. C. O' Sullivan, zum Theil haben wir sie uns selbst, aus arabischem Gummi, dargestellt, und zwar nach einer sehr ausgezeichneten, aber noch nicht veröffentlichten Methode, für deren Kenntniss wir ebenfalls diesem Chemiker verpflichtet sind. Es zeigte diese Arabinose alle die ihr von ihrem Entdecker Scheibler und anderen Forschern zugeschriebenen Eigenschaften, bis auf eine. Nach Angaben von Lippmann (Diese Berichte XVII, 2239), soll nämlich die Arabinose durchaus keine Birotation zeigen, während unsere Präparate sehr stark biotirend waren. Als wir diese Beobachtung Hrn. O' Sullivan mittheilten, versicherte er uns, dass er die Birotation der Arabinose, wenigstens der aus Gummi dargestellten, früher ebenfalls schon beobachtet habe.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 344.

bino-*o*-Diamidobenzols in ähnlicher Weise erklärt werden wie diejenige des, in unserer vorigen Mittheilung beschriebenen, Gluco-*o*-Diamidobenzols, nämlich nach folgender Gleichung:



Betreffs des dieser Gleichung gemäss sich abspaltenden, aber nicht im freien Zustande auftretenden Wasserstoffs nehmen wir an, dass derselbe bei der Bildung der eingangs erwähnten gummiartigen Substanz seine Verwendung findet.

Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften des Arabino-*o*-Diamidobenzols. Dasselbe krystallisiert in kleinen weissen Nadelchen, die selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich sind und sich daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheiden. Noch viel weniger leicht als von heissem Wasser wird es von heissem Alkohol aufgenommen, und so gut wie gar nicht von Aether. Es hat einen schwach bitteren Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Fehling'sche Lösung wird nicht davon reducirt, die Polarisationsebene des Lichtes aber dreht es nach rechts. Obwohl dasselbe sich vorzugsweise wie eine organische Base verhält, so wird es doch auch von Kalilauge leicht gelöst, daraus aber durch Neutralisation mit Essigsäure wieder ausgeschieden. Im Haarröhrchen erhitzt, schmilzt es unter Aufschäumen und Zersetzung, jedoch stets genau bei derselben Temperatur, nämlich bei  $235^{\circ}$ . Beim stärkeren Erhitzen in einer Probiröhre entwickelt es weisse, nach verbrennendem Zucker riechende Dämpfe, während der grösste Theil verkohlt. Merkwürdig ist seine ausserordentlich grosse Beständigkeit. Selbst stundenlanges Kochen mit der stärksten Salzsäure oder Kalilauge bewirkt keine Veränderung desselben; erst wenn man es mit kaustischem Kali zum Schmelzen erhitzt, erleidet es Zersetzung, ohne dass jedoch irgend welche Schwärzung zu bemerken wäre. Von seinen Verbindungen mit Säuren haben wir bis jetzt nur zwei dargestellt.

#### Salzaures Arabino-*o*-Diamidobenzol.

Es ist in Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in kugeligen Gebilden, die ihrerseits wieder aus sehr kleinen Blättchen oder Nadelchen zusammengesetzt sind. Aus verdünnter, heisser Salzsäure, in welcher es ziemlich schwer löslich ist, schiesst es in grösseren Blättchen an.

Die Bestimmung seines Gehaltes an Salzsäure ergab:

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\   \\ NH \end{matrix} > C_5H_8O_4, HCl$		I. II.
HCl 13.30		12.97 13.35 pCt.

### Bromwasserstoffsaures Arabino-*o*-Diamidobenzol.

Es unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften nur sehr wenig von dem zuvor beschriebenen Salze. Eine Bromwasserstoffsaurebestimmung desselben ergab:

	Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4 < \begin{matrix} NH \\   \\ NH \end{matrix} > C_5H_8O_4, HBr$		
HBr 25.40		25.30 pCt.

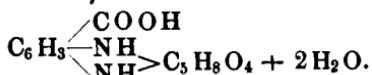
### Arabino-*m*-*p*-Diamidotoluol, $\begin{matrix} (CH_3) \\ | \\ C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix} > C_5H_8O_4. \end{matrix}$

Diese Base entsteht unter ganz denselben Erscheinungen, wie die zuvor beschriebene, bei der Einwirkung von Arabinose auf *m*-*p*-Diamidotoluol. Sie krystallisiert ebenfalls in schwach bitter schmeckenden, kleinen, weissen Nadelchen, ist aber noch schwerer löslich in Wasser als das Arabino-*o*-diamidobenzol, dem sie aber in allen anderen Beziehungen so sehr gleicht, dass eine weitere Aufzählung ihrer Eigenschaften füglich unterbleiben kann. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 238°. Bei ihrer Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

Berechnet nach der Formel

	(CH <sub>3</sub> )	Gefunden
$C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\   \\ NH \end{matrix} > C_5H_8O_4$		
C 57.14		56.99 pCt.
H 6.35		6.42 >

### Arabino-*γ*-Diamidobenzoësäure,



Sie entsteht, und zwar ebenfalls unter gleichzeitiger Bildung einer gummiartigen Substanz, wenn man die Arabinose in der vor geschriebenen Weise auf *γ*-Diamidobenzoësäure  $C_6H_3 < \begin{matrix} COOH (1) \\ | \\ NH_2 (2) \\ | \\ NH_2 (3) \end{matrix} > C_5H_8O_4$  einwirken lässt. Man reinigt sie leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist und woraus sie

beim Erkalten fast vollständig in Nadeln oder sehr kleinen schiefen Prismen wieder auskristallisiert.

In grösseren Prismen wird sie erhalten, wenn man ihre ammoniakalische Lösung langsam auf dem Wasserbade eindunsten lässt, wobei sie sich, nach und nach, ammoniakfrei wieder abscheidet. Kochender starker Alkohol nimmt sie nur sehr wenig und Aether fast gar nicht auf. Sie hat einen schwach säuerlichen Geschmack, färbt Lakmuspapier roth, reducirt nicht die Fehling'sche Lösung und dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts. Sie schmilzt im Haarröhrchen bei  $235^{\circ}$  unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Analyse der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Substanz lieferte die folgenden Resultate:

Berechnet nach der Formel:

	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> COOH NH NH C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
		I. II.
C	51.06	50.81 50.91 pCt.
H	4.96	5.12 4.98 ,
N	9.93	10.34 — ,

Im lufttrockenen Zustande enthält die Arabino- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure noch zwei Moleküle Krystallwasser, von denen eins schon bei  $100^{\circ}$ , das andere aber erst bei etwa  $120^{\circ}$ , abgegeben wird.

Berechnet	Gefunden
für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 2H <sub>2</sub> O	I. II.
2H <sub>2</sub> O 11.32	11.28 11.20 pCt.

Mit Basen und auch mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich die neue Diamidosäure zu salzartigen Verbindungen, erleidet aber durch diese Reagentien, selbst wenn diese äusserst concentrirt sind und auch beim längeren Kochen damit, durchaus keine weitere Veränderung.

#### Baryumsalz.

Es entsteht wenn man eine kochende wässrige Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryum digerirt, filtrirt und das Filtrat nahezu zum Syrup eindampft. Versetzt man diesen mit Weingeist, so fällt das Salz als eine weisse, amorphe Masse aus. Krystallisiert haben wir dasselbe noch nicht erhalten können. Eine Baryumbestimmung des bei  $105^{\circ}$  getrockneten Salzes ergab:

Berechnet für (C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden
Ba 19.50	19.31 pCt.

#### Arabino- $\gamma$ -Diamidobenzoësaures Silber.

Es fällt als ein weisser Niederschlag aus, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber vermischt wird. In viel überschüssigem Ammoniak ist es löslich, wird aber daraus beim Kochen als sandiges weisses Pulver wieder ausgeschieden.

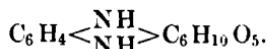
**Salzsäure Arabino- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, HCl.**

Diese Verbindung krystallisiert in kleinen weissen Nadeln aus, wenn man die freie Säure in verdünnter heißer Salzsäure löst und dann erkalten lässt. Um sie zur Analyse vorzubereiten, wird sie auf einem Filter gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und dann sofort weiter über Aetzkalk getrocknet. Die trockene Verbindung wird schon durch kaltes Wasser wieder in Salzsäure und freie Arabino- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure zerlegt, woraus sich ergibt, dass die basischen Eigenschaften der letzteren nur schwach ausgeprägt sind.

**Galactose und o-Diamidobenzol.**

Es stand zu erwarten, dass sich die Galactose dem o-Diamidobenzol gegenüber wie die Glucose verhalten und damit, wie die letztere, vier neue Verbindungen bilden würde. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt, indem der Versuch ergeben hat, dass sich die Einwirkung der Galactose auf das o-Diamidobenzol in derselben einfachen Weise vollzieht wie diejenige der Arabinose. Neben einer gummiartigen Substanz wird dabei nämlich ebenfalls nur noch eine neue Verbindung gebildet, die isomer ist mit dem in unserer vorigen Notiz beschriebenen Gluco-o-Diamidobenzol und die in dem Folgenden kurz gekennzeichnet werden soll.

**Galacto-o-Diamidobenzol,**



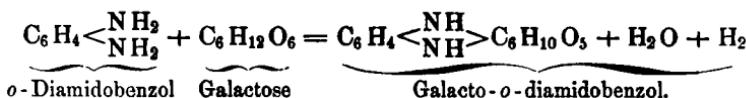
Die Darstellung desselben unterscheidet sich in nichts von derjenigen des Arabino-o-diamidobenzols, weshalb nähere Angaben darüber unterbleiben können. Auch in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigt es mit der letzteren Base eine sehr grosse Uebereinstimmung und namentlich besitzt es auch dieselbe grosse Beständigkeit, wie diese, den Säuren und Alkalien gegenüber. Es krystallisiert in weissen Nadelchen, die häufig warzenförmig gruppirt sind, sich schwer in heißem Wasser lösen, noch weniger in kochendem starken Alkohol und gar nicht in Aether. Sein Geschmack ist bitter und zugleich etwas brennend. In verdünnter Salzsäure gelöst ist es rechtsdrehend. Es verändert nicht die Fehling'sche Lösung und schmilzt im Haarröhrchen erhitzt bei 246° aber unter gleichzeitiger Zersetzung.

Seine Analyse ergab:

Berechnet nach der Formel:

		Gefunden
C	53.73	53.71 pCt.
H	5.97	6.07 "
N	10.44	— "

Die Bildung des Galacto-*o*-diamidobenzols kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



### Salzaures Galacto-*o*-diamidobenzol.

Es krystallisiert in weissen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nadelchen, die aus ihrer sehr concentrirten wässrigen Lösung durch Salzsäure zum grössten Theile wieder ausgeschieden werden. Wie die nachstehende Analyse ergiebt, erhält es  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser.

Berechnet nach der Formel:

$\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}>\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , HCl + $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
HCl	11.99
$1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.14

11.98 pCt.  
7.86 »

### Bromwasserstoffsaures Galacto-*o*-Diamidobenzol.

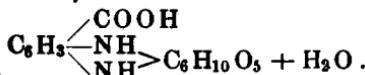
Dasselbe krystallisiert ebenfalls in Wasser sehr leicht und in Salzsäure sehr schwer löslichen Nadelchen, mitunter aber auch in Wärzchen oder schmalen Blättchen. Es enthält kein Krystallwasser. Seine Analyse ergab:

Berechnet nach der Formel:

$\text{C}_6\text{H}_4<\begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix}>\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , HBr	Gefunden
HBr	23.20

22.94 pCt.

### Galacto- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure,



Diese neue Säure, welche in der bekannten Weise, durch Einwirkung von Galactose auf  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure erhalten wird, krystallisiert in kleinen Wärzchen oder Nadelchen und stimmt auch in allen anderen Beziehungen mit der ihr entsprechenden Arabinosäure so vollständig überein, dass auch bei ihr eine eingehendere Beschreibung vollständig unnöthig erscheint.

Ihre Analyse ergab:

Berechnet nach obiger Formel:	Gefunden
C 50.00	49.93 pCt.
H 5.12	5.44 »

Die lufttrockene Säure enthält noch ein Molekül Wasser, welches bei  $110^{\circ}$  leicht abgegeben wird.

Berechnet nach der Formel:

$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{NH}$	$\text{COOH}$	
	$\backslash$		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
	$\text{NH}$		Gefunden

$\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.35 pCt.
----------------------	------	-----------

In einer späteren Mittheilung hoffen wir Einiges über die Einwirkung von Zuckerarten auf aromatische Triamidoverbindungen berichten zu können.

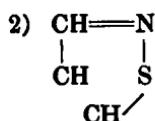
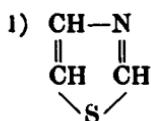
---

**688. A. Hantzsch und J. H. Weber: Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe).**

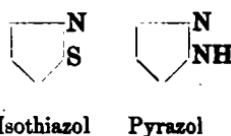
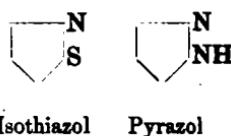
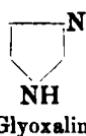
(Eingegangen am 18. November.)

Unter Thiazolen verstehen wir diejenigen Stickstoff und Schwefel in ringförmiger Bindung mit Kohlenstoff enthaltenden Substanzen von der Formel  $(\text{CH})_3\text{NS}$ , welche sich zum Pyridin verhalten, wie das Tiophen zum Benzol.

Thiazole werden voraussichtlich in zwei Isomeren existiren:



von welchen das erstere, aus sogleich ersichtlichen Gründen schlechtin Thiazol genannt, auch als Verwandtes des Glyoxalins, das zweite, eventuell als Isothiazol zu bezeichnende, als solches des Pyrazols erscheint:



Von diesen einfachen Thiazolen ist vorläufig noch keines im freien Zustande bekannt; dagegen ist, worauf A. W. Hofmann vor kurzem selbst aufmerksam gemacht hat, das von ihm vor geraumer