

Eine Lösung von 5 g salzsaurer Anilin in 20 g Anilin ist 1.742 normal, folglich ist

$$k_{1.742}^{45^\circ} = 1.411.$$

Nun ist

$$1.411 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Die Zeit der Umsetzung ist eine Stunde, also $t = 1$. Für a , die Menge des Diazoamidobenzols setzen wir 100, folglich ist

$$\log(a-x) = 2 - 1.411 = 0.589$$

$a-x$, die nach einer Stunde noch unverändert vorhandene Menge Diazoamidobenzol beträgt daher nur 3.9 pCt., es sind also nach einer Stunde 96.1 pCt. umgesetzt. Nimmt man $t = 0.5$, so findet man, dass nach einer halben Stunde 80 pCt. umgewandelt sind.

Arbeitet man bei 50° , so findet man $k_{0.1}^{50^\circ}$ aus der Temperaturgleichung zu 0.148, $k_{1.742}^{50^\circ}$ ist 2.578. Folglich sind nach einer halben Stunde 95 pCt., nach einer Stunde 99.7 pCt. umgesetzt.

Wir werden in einer späteren Mittheilung über die Resultate berichten, die wir beim Studium anderer Diazoamidokörper erhalten haben, ferner über die Versuche, bei denen das salzsaurer Anilin durch andere Anilinsalze ersetzt wurde, endlich über den recht complicirten Verlauf der Umlagerung der Diazoamidokörper in alkoholischer Lösung.

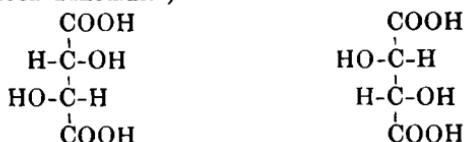
Amsterdam, Universitätslaboratorium.

246. Emil Fischer: Configuration der Weinsäure¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die empfindlichste Lücke in dem stereochemischen System der Zuckergruppe bildet augenblicklich die Unsicherheit über die Configuration der *d*-Weinsäure; denn nach den bisher bekannten That-sachen lässt sich nicht entscheiden, welche von den beiden folgenden Formeln derselben zukommt²⁾:



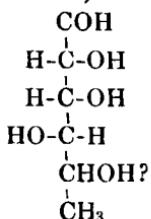
Da aber alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, da ferner diese Säure mit anderen

¹⁾ Der Berliner Akademie vorgelegt am 12. März. Siehe Sitzungsberichte 1896, 353.

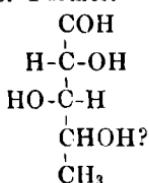
²⁾ Diese Berichte 27, 3221.

interessanten Producten des pflanzlichen Stoffwechsels, wie Aepfelsäure, Asparagin u. s. w., in einfache Beziehung gesetzt ist, so habe ich trotz vieler Misserfolge die Lösung jener Frage immer wieder versucht, bis ich schliesslich auf folgendem Wege zum Ziele gelangt bin.

Die Rhamnose hat bekanntlich¹⁾ die Configuration:

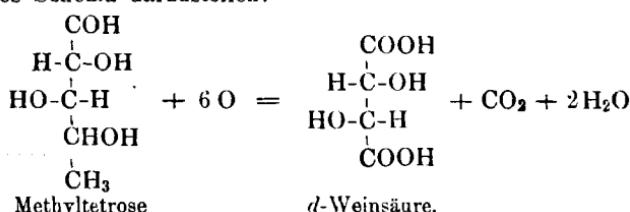


Dieselbe lässt sich nun nach dem schönen Verfahren von Wohl in eine Methyltetrose von der Formel:

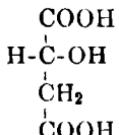


verwandeln. Wird letztere endlich mit Salpetersäure oxydirt, so entsteht *d*-Weinsäure.

Da unter den gleichen Bedingungen aus der Rhamnose die *l*-Trixoxyglutarsäure und aus der Rhamnobhexonsäure die Schleimsäure gebildet wird, da ferner in diesen beiden Fällen nachgewiesen werden lassen das Methyl abgespalten wird, so ist es zweifellos gestattet, den Übergang der Methyltetrose in Weinsäure ebenso zu deuten und durch folgendes Schema darzustellen:



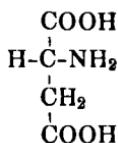
Aus der Formel der *d*-Weinsäure folgt für die daraus durch Jodwasserstoff entstehende Aepfelsäure²⁾, welche bekanntlich der optische Antipode der in den Vogelbeeren enthaltenen Säure ist, die Configuration:



¹⁾ E. Fischer und Morrell, diese Berichte 27, 384.

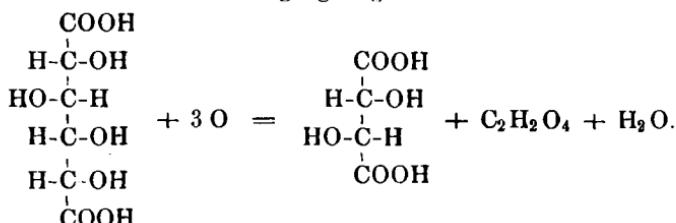
²⁾ Bremer, Bull. soc. chim. 25, 6.

Da die gleiche Aepfelsäure auch aus einer Asparaginsäure entsteht, so ergiebt sich für letztere die entsprechende Formel:



Selbstverständlich gelten diese Schlüsse nur unter der allerdings sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass bei der Wirkung des Jodwasserstoffs oder der salpetrigen Säure keine solche Veränderung der Configuration stattfindet, wie sie in neuester Zeit von Walden¹⁾ bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Aepfelsäure beobachtet wurde.

Die *d*-Weinsäure entsteht bekanntlich auch durch Oxydation des Traubenzuckers und der *d*-Zuckersäure. Bei Benutzung der Configurationsformeln ist der Vorgang folgendermaassen darzustellen:



Derselbe entspricht also genau der Verwandlung von Schleimsäure in Traubensäure²⁾, und man hätte diesen Vergleich schon früher benutzen können, um für *d*-Weinsäure obige sterische Formel zu entwickeln. Ich habe das aber nicht gethan, weil mir der Schluss zu unsicher schien und weil jeder Missgriff auf diesem doch recht neuen Gebiete grosse Verwirrung und Schaden bringen muss. Aus dem gleichen Grunde halte ich mich aber auch für verpflichtet, vor den höchst gewagten Folgerungen zu warnen, welche kürzlich Hr. Winther³⁾ aus der Spaltung racemischer Verbindungen auf die Configuration der Componenten gezogen hat. Ich kann dieselben im Einzelnen um so weniger anerkennen, als mir die Grundlage derselben ganz unsicher zu sein scheint, wie ich bei anderer Gelegenheit ausführlicher darlegen will. Dass Hr. Winther bei der *d*-Weinsäure mit seiner Prognose zufällig das Richtige getroffen hat, beweist nichts. Denn wenn es sich nur um die Wahl von rechts und links handelt, so ist bei jeder Prophezeiung von vornherein Aussicht auf 50-pCt. Treffer gegeben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 133.

²⁾ E. Fischer und A. Crossley, diese Berichte 27, 394.

³⁾ Diese Berichte 28, 3000.

Abbau der Rhamnose.

Derselbe vollzieht sich verhältnismässig glatt, wenn man genau der Vorschrift folgt, welche A. Wohl¹⁾ für die Verwandlung des Traubenzuckers in *d*-Arabinose gegeben hat. Als Ausgangsmaterial dient das Rhamnosoxim, welches schon von Jakobi²⁾ durch Auflösen des Zuckers in einer wässrigen Lösung von reinem Hydroxylamin bereitet wurde. Bequemer ist aber seine Darstellung nach dem Verfahren, welches Wohl für Glucosoxim angegeben hat.

77 g salzaures Hydroxylamin werden in 25 ccm heissem Wasser gelöst; dazu fügt man eine Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol und entfernt nach dem Erkalten das abgeschiedene Chlornatrium durch Filtration. Trägt man in die erwärmte Mutterlauge 182 g gepulverte, krystallisierte, wasserhaltige Rhamnose ein, so findet bald klare Lösung statt, und nach dem abermaligen Abkühlen erfolgt beim Reiben die Krystallisation des Oxims. Nach 12 Stunden betrug die Menge desselben 80 g und aus der eingedampften Mutterlauge wurde nochmals die gleiche Menge erhalten, so dass die Gesamtausbeute fast 90 pCt. des angewandten Zuckers erreichte.

Zur Umwandlung in das

Tetracetyl rhamnonsäurenitril, $\text{CH}_3(\text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4 \cdot \text{CN}$, wird das getrocknete und gepulverte Oxim genau in der von Wohl vorgeschriebenen Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkali resultirt ein dickes Oel, welches nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt. Durch Eintragen eines Krystals kann das Festwerden sehr beschleunigt werden. Durch Umkrystallisiren aus 70 proc. Alkohol erhält man ein farbloses Präparat. Die Ausbeute an reinem Nitrit beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Oxims. Für die Analyse wurde das Präparat über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$.

Procente: C 51.1, H 5.8.

Gef. » » 51.3, » 5.9.

Das Tetracetyl rhamnonsäurenitril schmilzt bei 69 — 70°. In heissem Wasser löst es sich in merklicher Menge und fällt beim Erkalten als bald erstarrendes Oel aus. In warmem absoluten Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in grossen wasserhellenden Krystallen ab. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer. In Aether und Benzol ist es recht leicht, dagegen in Petroläther schwer löslich.

¹⁾ Diese Berichte 26, 730.

²⁾ Diese Berichte 24, 696.

Acetamidverbindung der Methyltetrose.

Um aus dem Tetracetylhamnonsäurenitril das Cyan und die Acetylgruppen abzuspalten, wurde dasselbe ebenfalls nach der Vorschrift von Wohl mit einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd behandelt. Nach Entfernung aller Silberverbindungen resultierte eine farblose Lösung, welche beim Verdampfen im Vacuum aus dem Wasserbade ein Gemenge von Acetamid und der Verbindung der Methyltetrose mit Acetamid als krystallinische Masse zurückliess. Durch Umkristallisiren aus warmem 96 proc. Alkohol wird dieselbe leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 35 p.Ct. des angewandten Tetracetylhamnonsäurenitrils. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 46.15, H 7.7.

Gef. » » 46.00, » 7.7.

Die Substanz schmilzt bei 196—200° (corr. 201—205°) unter Zersetzung und schmeckt süß. Sie ist in Wasser, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen Prismen. In heissem absoluten Alkohol ist sie schon ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht.

Methyltetrose.

Beim einstündigen Erwärmen mit der fünffachen Menge 5 proc. Salzsäure auf dem Wasserbade wird die Acetamidverbindung völlig gespalten. Die Flüssigkeit ist zum Schluss schwach braun gefärbt und reducirt ungefähr die 18fache Menge Fehling'scher Lösung. Hauptprodukte der Reaction sind Acetamid und Methyltetrose, aber in geringerer Menge entstehen auch Zersetzungspoducte des Zuckers. Die Methyltetrose ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wurde bisher nicht krystallisiert erhalten. Zum Nachweis derselben diente deshalb das Osazon. Um dieses zu bereiten, wurde die saure Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit einer der Acetamidverbindung gleichen Menge Phenylhydrazin und 50 proc. Essigsäure versetzt. Dabei entstand eine ölige Trübung, welche nach einer Viertelstunde durch Schütteln mit Thierkohle und Filtration entfernt wurde. Das klare Filtrat schied beim 1 1/4 stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade das Osazon als braunes Öl ab, welches beim längeren Stehen krystallisierte. Dasselbe wurde zuerst aus heissem Benzol und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es bildet sehr feine, gelbe Nadeln, welche nicht ganz constant zwischen 171° und 174° (uncorr.) schmelzen. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_3$.

Procente: C 65.40, H 6.4, N 17.96.

Gef. » » 65.75, » 6.6, » 17.80.

Das Osazon löst sich nur wenig in heissem Wasser und Aether, leicht dagegen in Alkohol.

Die Methyltetrose entsteht auch direct aus dem Tetracetylham-nonsäurenitril, wenn dasselbe mit 5 proc. Salzsäure bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird, und man kann aus dieser Lösung das Osazon ebenso leicht abscheiden.

Verwandlung der Methyltetrose in *d*-Weinsäure.

Für die Oxydation des Zuckers ist seine Isolirung überflüssig. Man kann dafür direct die Acetamidverbindung verwenden, indem man sie erst durch verdünnte Salpetersäure hydrolysiert und dann durch stärkere Säure oxydiert.

Dementsprechend wurden 3 g der Acetamidverbindung mit 15 ccm einer 3 proc. Salpetersäure auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt und dann die Flüssigkeit, welche die 18fache Menge Fehling-scher Lösung reducirt, ungefähr auf das halbe Volumen eingedunstet. Jetzt fügte man so viel starke Salpetersäure und Wasser hinzu, dass das Gesamtvolumen 12 ccm betrug und die Flüssigkeit 32 pCt. Salpetersäure enthielt. Dies Gemisch wurde 24 Stunden auf 55—60° erwärmt, wobei sich die Oxydation durch reichliche Gasentwicklung kundgab, und dann im Vacuum ungefähr bei derselben Temperatur zum Syrup verdampft. Nachdem durch Zusatz von Wasser und abermaliges Eindampfen im Vacuum die Salpetersäure fast vollständig entfernt war, wurde der Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat in der Siedehitze neutralisiert, aus dem heißen Filtrat die Weinsäure durch Bleiacetat gefällt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen die Weinsäure sofort krystallisiert. Dieselbe gab mit Chlor-calcium keine Reaction auf Traubensäure und drehte das polarisierte Licht nach rechts. Das Drehungsvermögen entsprach nach einer approximatischen Bestimmung demjenigen der Rechtsweinsäure. Das Präparat wurde ferner in der üblichen Weise in das saure Kalium-salz verwandelt, welches nach einmaligem Umkristallisiren rein war.

Analyse: Ber. für $KC_4H_5O_6$.

Procente: K 20.78.

Gef. » » 20.60.

Die Ausbeute an Weinstein betrug 0.7 g für 4 g Acetamidmethyl-tetrose; das ist 29 pCt. der Theorie.

Um das Salz noch weiter zu identificiren, wurde es in der 10-fachen Menge Normalsalzsäure gelöst und optisch geprüft. Die Flüssigkeit drehte bei Natriumlicht im Eindeciometerrohr 0.82° nach rechts,

während gewöhnlicher Weinstein unter denselben Bedingungen eine Rechtsdrehung von 0.78° zeigte¹⁾). Die Differenz liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

247. Eug. Bamberger: Ueber die Zusammensetzung der Isodiazohydroxyde.

[XXVII. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Ich habe vor Kurzem¹⁾ dargethan, dass sich normale und Isodiazometallsalze gegen Säuren sehr verschieden verhalten; erstere liefern gelbe »Diazoanhydride«, letztere dagegen Hydroxyde von der Formel $\text{Alph. N}_2 \cdot \text{OH}$ (resp. + n. H_2O), deren Farbe den zugehörigen Salzen entspricht. Ich gebe im Folgenden als Nachtrag die in jener Abhandlung noch nicht enthaltenen experimentellen Belege, insbesondere die Daten der (bisher noch nicht ausgeführten) Analysen freier Isodiazohydroxyde.

Im Anhang ist das Verhalten des *p*-Nitroisodiazobenzols gegen das Phenylhydrazone des *as*-Methylphenylhydrazins besprochen.

p-Nitroisodiazobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$

zersetzt sich zwar beim Aufbewahren, doch anfänglich — innerhalb der ersten 3—4 Stunden — so ausserordentlich langsam, dass die Zusammensetzung der Verbindung gleichwohl sicher festgestellt werden konnte. Das frisch dargestellte und wiederholt zwischen Fliesspapier abgepresste Präparat wurde nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Verweilen im Vacuum-Schwefelsäureexsiccator analysirt; derartige Proben (im Gewicht von 0.3 g) nahmen bei weiterem Trocknen innerhalb $1\frac{1}{2}$ Std. nicht mehr ab als um 0.2—0.4 mg.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{OH}$.

Procente: C 43.11, H 3.00.

Gef. » » 42.6, 42.93, » 3.33, 3.19.

Die Stickstoffbestimmungen, deren Resultate übrigens auch ziemlich genau zu obiger Formel stimmen, sind schwierig ausführbar (da die luftverdrängende Kohlensäure bereits Stickstoff fortzuführen scheint) und aus diesem Grunde nicht hinreichend vertrauenswürdig, um hier angeführt zu werden.

¹⁾ Der früher gefundene Werth 1.2° (diese Berichte 27, 397) ist demnach für Natriumlicht zu hoch.

²⁾ Diese Berichte 29, 446.