

Beim einstündigen Erhitzen der beschriebenen Salze mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhält man eine gelbe, flockige, scheinbar amorphe Masse, die Tiemann als das »Osazon« einer Säure bezeichnet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann sie nicht gereinigt werden; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man aber leicht daraus die für Gluconsäurephenylhydrazid charakteristischen farblosen Prismen vom Schmp. 200° .

0.1110 g Sbst.: 9.8 ccm N (24° , 761 mm).

$C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.9.

Ein »Glucuronsäurephenylhydrazin« vom Schmp. $184-185^{\circ}$ erhielt Hr. Tiemann durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte.

Diese an und für sich in sehr geringer Menge entstehende Verbindung auf ein einheitliches Product von bekannter Zusammensetzung und scharfem Schmelzpunkt zurückzuführen, gelang mir nicht.

Die von mir oben beschriebene Oxygluconsäure giebt in der Kälte keine derartige Phenylhydrazinverbindung.

Die einzige Angabe Hrn. Tiemann's, welche auf die von mir beschriebene Oxygluconsäure passt, ist die, dass seine Säure durch Barytwasser gefällt werde. Diese Fällung geben aber auch manche andere Säuren der Zuckergruppe, und sie ist in dem vorliegenden Falle ihrer Quantität nach so unbedeutend, dass nur ein kleiner Bruchtheil des Tiemann'schen Salzes daran bethelligt sein kann.

Die Tiemann'sche Arbeit ist also dahin zu berichtigen, dass die beschriebene Säure im Wesentlichen Gluconsäure ist, die durch Verunreinigungen, unter denen sich wahrscheinlich auch etwas Oxyketonsäuren finden, ein gewisses Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung erhalten hat.

357. Otto Ruff: Zur Darstellung der einbasischen Säuren der Zuckergruppe.

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Darstellung grösserer Quantitäten dieser Säuren nach den Vorschriften von Kiliani fällt es unangenehm in's Gewicht, dass grosse Quantitäten Brom ungenützt verloren gehen. Nachdem schon Tollens¹⁾ die Brommenge etwas eingeschränkt hat, habe ich versucht, ob nicht wenig mehr, als die theoretisch nöthige Menge zu demselben Resultate führen würde und habe diese Annahme durchaus bestätigt gefunden.

¹⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate.

Bei Verwendung von 1 Theil Brom auf 1 Theil Hexose erhielt ich bei Darstellung der Gluconsäure¹⁾ aus 100 g Glucose im besten Falle 75 g gluconsaures Calcium und bei Darstellung der Galactonsäure²⁾, wobei ich die Einwirkung des Broms jedoch auf 12 Stunden ausdehnte, aus 100 g Milchzucker 49.5 g galactonsaures Cadmium — Ausbeuten, die mit den von mir nach den früheren Vorschriften erzielten ziemlich übereinstimmen.

358. Karl Garzarolli-Thurnlaackh:

Zur Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

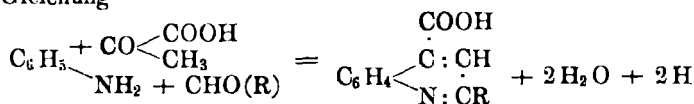
In einer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Aethylester«³⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung der vorerwähnten Componenten bei gewöhnlicher Temperatur stets die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O^4)$, daneben, aber, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, auch die Verbindung $C_{18}H_{13}NO_2^5)$ entstehen kann.

Die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ ist zuerst von Doebner⁴⁾ erhalten worden, als er Anilin, in Aether gelöst, auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Benzaldehyd und Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liess.

Wird nach Doebner die Reaction in alkoholischer Lösung und bei 100° vorgenommen, so entsteht hauptsächlich α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure, stets aber auch die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Der Unterschied im Verlaufe der Reaction dürfte darin zu suchen sein, dass die Brenztraubensäure bezw. die aus ihr zuerst entstehende Säure in der alkoholischen Lösung eine Ionenspaltung erfährt, während dies in der Aether- oder gar in der Benzol-Lösung nicht oder nur zum geringsten Theile der Fall sein dürfte.

Die Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren wird meist durch die Gleichung



ausgedrückt, eine Gleichung, welche nur scheinbar einen Einblick in den Mechanismus der Reaction gewährt.

¹⁾ Kiliani, diese Berichte 17, 1296. ²⁾ Kiliani, diese Berichte 18, 1551.

³⁾ Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; mathem.-naturw. Classe, Bd. CVIII, Abth. IIb, H. 214, 1899.

⁴⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 242, 290.

⁵⁾ Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.