

Tribrom-*m*-oxybenzyljodid, $C_6HBr_3(OH)CH_2J$. Man kann diese Verbindung analog der vorigen durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine essigsaure Lösung des gebromten Oxyalkohols darstellen. Vortheilbafter gewinnt man sie indessen direct aus dem Tribrom-*m*-oxybenzylbromid, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung dieses Körpers mit einer concentrirten wässrigen Lösung der äquimolekularen Menge Jodkalium durchschüttelt. Das Jodid fällt rasch aus, wird abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Seidenglänzende, federförmig verwachsene Nadeln. Schmp. 146°. Leicht löslich in Benzol und Aether, mässig in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. Gegen Alkalien verhält sich die Substanz ebenso wie das Bromid und Chlorid.

0.1042 g Sbst.: 0.0525 g AgJ.

$C_7H_4OBr_3J$. Ber. J 26.97. Gef. J 27.24.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

499. Carl Neuberg: Ueber die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. des patholog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 16. November.)

Die Reinigung und optische Untersuchung der Osazone wird oft durch ihre geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien erschwert. Durch die im Folgenden beschriebene Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel, das zu diesem Zweck bisher nicht in Vorschlag gebracht zu sein scheint, gelingt es in den meisten Fällen, die erwähnten Schwierigkeiten zu beheben.

Die Löslichkeit in Pyridin scheint eine gemeinsame Eigenschaft aller Osazone zu sein, wenigstens hat sich bisher kein unlösliches oder auch nur schwer lösliches finden lassen, vielmehr besitzen die Osazone, substituirte und unsubstituirte, der verschiedensten Kohlehydrate annähernd gleiche Löslichkeit. 1 g Pyridin nimmt in der Kälte ungefähr 0.25 g, bei seinem Siedepunkt etwa 0.6 g Phenylglucosazon auf.

Bei dieser erheblichen Löslichkeit und einer häufig vorhandenen Neigung zur Uebersättigung lässt sich eine directe Krystallisation aus reinem Pyridin bei kleinen Mengen überhaupt nicht bewerkstelligen; dagegen lässt sich eine Reinigung auf einem der folgenden Wege ausführen.

Schon ein geringer Pyridinzusatz erhöht stark die Löslichkeit von Osazonen in allen in Frage kommenden Solventien, wie Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester, Chloroform etc., und

durch geeignete Mischungsverhältnisse lassen sich leicht die günstigsten Bedingungen für das Umkristallisiren selbst sehr schwer löslicher Osazone schaffen.

Schneller gelangt man häufig zum Ziel, wenn man die gesättigte Lösung des Osazons in Pyridin mit viel eines indifferenten Lösungsmittels versetzt. Hierdurch wird das Osazon fast vollkommen gefällt und lässt sich so, nöthigenfalls durch Wiederholung der Operation, bald rein gewinnen. Als Fällungsmittel sind die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, Ligroin und Aether¹⁾ fast stets anwendbar. Manchmal bewährt sich auch Wasser gut zu diesem Zwecke. Dasselbe fällt zwar einige Osazone bisweilen amorph, doch nehmen sie bei längerem Verweilen unter dem wässrigen Pyridin meist krystallinische Structur an.

Da Pyridin mit der Mehrzahl der gebräuchlichen Solventie in jedem beliebigen Verhältniss mischbar ist, können die besprochenen Methoden mannigfach abgeändert werden. Durch geeignete Auswahl des Fällungsmittels gelingt bei der beschriebenen Anwendung von Pyridin auch meistens die Beseitigung des unliebsamen gelatinösen Zustandes, der zuweilen bei aus unreinen Lösungen ausfallenden Osazonen auftritt.

In jeder Beziehung ebenso verhalteu sich die Hydrazone und Hydrazide.

Die grosse Aufnahmefähigkeit des Pyridins für Osazone legt es nahe, sich desselben auch als Lösungsmittel für diese Verbindungen bei der Untersuchung ihres optischen Verhaltens zu polarisirtem Licht zu bedienen. Da die mit Pyridin gereinigten Osazone, namentlich die mit Wasser und Ligroin gefällten, sich durch eine helle Farben nuance auszeichnen, liegen hier die Verhältnisse besonders günstig.

Einmal kann man in den Fällen, wo die Drehung zweifelhaft ist, Lösungen in Pyridin von ziemlicher Concentration und guter Durchsichtigkeit herstellen, ferner konnte niemals die Erscheinung der Multirotation wahrgenommen werden, sondern solche Lösungen activer Osazone zeigten sofort ein unveränderliches Drehungsvermögen. Ferner wirkt Pyridin chemisch nicht auf die fraglichen Verbindungen, die Lösungen sind bei Luftabschluss mehrere Tage, wahrscheinlich sogar unbegrenzt, haltbar und scheiden das aufgenommene Osazon bei Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie beschrieben, fast quantitativ wieder aus, eine Eigenschaft, die sich bei geringen Mengen kostbarer Substanz als besonders schätzbar erweist, da letztere für die Analyse nicht verloren geht.

Es zeigt sich nun, dass Lösungen in reinem Pyridin nicht immer die grösste Drehung aufweisen, vielmehr hat sich eine Mischung von

¹⁾ Die von Hyde in diesen Berichten 32, 1810 ff., beschriebenen Nitrophenylosazone konnten nur durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Aether rein erhalten werden.

reinem Pyridin¹⁾ und absolutem Alkohol als zweckmässig erwiesen. (Siehe folgende Tabelle.)

Nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung der Drehung ist hierbei eine andere, wie bei Verwendung von Alkohol oder Eisessig.

So dreht das Phenylosazon der gewöhnlichen *d*-Galactose im Pyridin-Alkohol-Gemisch rechts, in Eisessig ist es erst bei hoher Concentration aktiv und zwar linksdrehend.

Während *l*-Arabinosazon in alkoholischer Lösung nach anfänglicher Rechtsdrehung schnell inaktiv wird, dreht seine Lösung in Pyridin-Alkohol constant erheblich rechts. Dagegen zeigt hierin das Osazon der gewöhnlichen Xylose nur eine geringe Drehung, während es in rein alkoholischer Lösung stark links dreht. Maltosazon zeigt in Pyridin-Alkohol Rechtsdrehung, in Eisessig Linksdrehung; Milchzuckerphenylosazon ist — bis zu einer Concentration von 3 pCt. jedenfalls — inaktiv, während es in Eisessig linksdrehend ist.

Um vergleichbare Werthe zu erhalten, wurden stets 0.2 g Substanz in einem Gemisch von 4.0 ccm des wie beschrieben gereinigten Pyridins und 6.0 ccm käuflichen absoluten Alkohols²⁾ gelöst und im Decimeterrohr bei Natrium-Licht in einem Laurent'schen Halbschattenapparat von Schmidt & Haentsch beobachtet.

So ergaben sich für einige Substanzen aus der Reihe der Kohlehydrate aus mehreren Bestimmungen unter den angegebenen Bedingungen (je 0.2 g in 4 ccm Pyridin + 6 ccm Alkohol) folgende Durchschnittszahlen:

<i>l</i> -Arabinosephenylosazon	+ 1° 10'
<i>l</i> -Arabinose- <i>p</i> -bromphenylosazon	+ 0° 28'
Xylosephenylosazon	- 0° 15'
Xylose- <i>p</i> -bromphenylosazon	± 0°
Rhamnosephenylosazon	+ 1° 24'
<i>d</i> -Glucosephenylosazon	- 1° 30'
<i>d</i> -Glucose- <i>p</i> -bromphenylosazon	- 0° 31'
<i>d</i> -Galactosephenylosazon	+ 0° 48'
Sorbinosephenylosazon	- 0° 15'
Maltosephenylosazon	+ 1° 30'
Lactobiosephnylosazon	± 0°
Glucuronsaures <i>p</i> -Bromphenylhydrazin ³⁾ . .	- 7° 25'

¹⁾ Zu diesen Versuchen wurde das käufliche Pyridin verwandt, das durch einmalige Rectification über festem Kali noch gereinigt wurde. Es ist stets auf seine völlige optische Inaktivität zu prüfen. In den gebräuchlichen Polarisationsröhren wird die Dichtung meistens durch Ringe aus Kautschuk bewerkstelligt; es empfiehlt sich, diese durch solche aus Asbest zu ersetzen, da Pyridin Kautschuk angreift, wodurch sich die Flüssigkeit dunkel färbt.

²⁾ Dieses Verhältniss wurde gewählt, weil in dieser Mischung von Alkohol und Pyridin die angegebene Osazomenge schon in der Kälte beim Schütteln löslich ist.

³⁾ Gemeint ist der in diesen Berichten 32, 2395—2398 von mir beschriebene Körper, der vielleicht das Bromphenylhydrazinsalz der Glucuronsäure darstellt.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Unterschiede in Richtung und Grösse der Drehung für die untersuchten Verbindungen ziemlich erheblich sind, und dass man mit Hülfe dieses Verfahrens die angegebenen Substanzen wird charakterisiren können. Besonders auffallend ist das hohe Drehungsvermögen der Verbindung von Bromphenylhydrazin mit Glucuronsäure¹⁾; dasselbe ist erheblich grösser, als das irgend einer anderen Hydrazinverbindung in der Kohlehydratreihe²⁾. Aus der Grösse des Ableukungswinkels von $-7^{\circ} 25'$ und

¹⁾ In 10 ccm reinen Pyridins gelöst, zeigen 0.2 g nur $-10^{\circ} 22'$ Linksdrehung.

²⁾ Da die auffallend hohe Linksdrehung dem Einfluss der eingetretenen Bromphenylhydrazingruppe ev. zugeschrieben werden konnte, wurden die in der Tabelle angeführten *p*-Bromphenylosazone der *d*-Glucose, *L*-Arabinose und Xylose zum Vergleich dargestellt. Diese bisher unbekannten Verbindungen entstehen aus den betreffenden Kohlehydraten und der erforderlichen Menge *p*-Bromphenylhydrazin in üblicher Weise.

Das *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon schmilzt bei 222° und gleicht Phenylglucosazon vollkommen im Aussehen, Verhalten und Löslichkeitsverhältnissen.

0.1495 g Sbst.: 14.1 ccm N (16° , 760 mm).

$C_{15}H_{20}O_4N_4Br_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 10.97.

Xylose-*p*-Bromphenylosazon bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, verfilzte, gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 208° . Außer in Aethylalkohol, Holzgeist und Pyridin ist es erheblich löslich in Aceton, siedendem Benzol und Toluol, sowie Essigester und wird aus den 4 letzterge nannten Solventien durch Petroläther wieder ausgefällt; wenig löst es sich in heissem Chloroform, kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem und fast garnicht in Aether.

0.1422 g Sbst.: 14.4 ccm N (17° , 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.81.

L-Arabinose-*p*-bromphenylosazon entsteht bei zweistündigem Erwärmen von Arabinose mit essigsaurer Bromphenylhydrazin im Wasserbad, wobei sich ein Theil der Verbindung als gelbes, nach dem Erkalten erstarrendes Oel ausscheidet. Schöller bildet sich diese Substanz ans *L*-Arabinose phenylhydrazon oder *L*-Arabinoseoxim beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit der nötigen Menge essigsaurer Bromphenylhydrazin. Aus verdünntem Alkohol gewinnt man sie in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 185° sintern und bei $196-200^{\circ}$ schmelzen. Sie zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Xylose-*p*-bromphenylosazon, wird aber im Gegensatz zu diesem auch von Aether aufgenommen, wodurch beide Osazone getrennt werden können.

0.1710 g Sbst.: 17.1 ccm N (18° , 769 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$. Ber. N 11.52. Gef. N 11.69.

Bemerkenswerth ist, dass diese *p*-Bromphenylosazone in unreinem Zustande eigenthümlich perlmutterartig glänzende Flitter bilden. In reinem Zustand scheinen sie in zwei verschiedenen Krystallformen zu existiren; ein-

dem specifischen Gewicht der Lösung von 0.886 ergiebt sich für diese Substanz $[\alpha]_D^{20} = -369^\circ$.

Das optische Verhalten dieser Verbindung ermöglicht also eine leichte und sichere Erkennung der Glucuronsäure.

500. L. Lewin: Ueber eine Reaction des Acroleins und einiger anderer Aldehyde.

(Eingegangen am 27. November.)

Bei Gelegenheit der toxikologischen Untersuchung des Acroleins war es erforderlich, den Nachweis dieses Stoffes, besonders in der ausgeathmeten Luft der Thiere, zu führen. Versuche mit der von Tollens angegebenen ammoniakalischen Silberlösung gaben kein befriedigendes Resultat. Die von Simon¹⁾ für den Nachweis des Acetaldehyds gefundene Farbreaction lässt sich nicht für das Acrolein gebrauchen. Ueberdies tritt nach dem Zusammenbringen von Acetaldehyd, reinem Trimethylamin und Nitroprussidnatrium-Lösung, nicht wie Simon angab, eine blaue, sondern eine rosaviolette Farbe auf, während viel Acrolein eine Rothfärbung erzeugt. Auch die Reaction mit Meta-Diaminen, sowie die von Schiff mit fuchsinschweifiger Säure erwies sich als nicht fein genug für meine Zwecke.

Schliesslich leistete mir den gewünschten Dienst folgende Reaction:

Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Acrolein in Substanz oder Lösung eine enzianblaue Färbung. In einer Verdünnung des Acroleins von 1 : 100 Wasser ist die Färbung nach intensiv, von 1 : 1000 rein blau, 1 : 2000 deutlich erkennbar, 1 : 2500 anfangs grünlich, dann allmählich

mal erhält man sie in den bekannten feinen Osazonnadeln; bisweilen, und zwar besonders leicht aus verdünntem Pyridin, krystallisiren sie auch in wohlausgebildeten sechseckigen Plättchen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erhöht der Eintritt des *p*-Bromphenylhydrazinrestes die optische Drehung nicht; sie ist bei den drei untersuchten Verbindungen, dem *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon, Xylose-*p*-bromphenylosazon und *L*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon im Gegentheil geringer, als die der einfachen Phenyloszone. Die aussergewöhnlich grosse Linksdrehung der Verbindung von Glucuronsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin bleibt daher um so merkwürdiger, als die specifische Drehung der Glucuronsäure selbst nur gering ist. (Nach Fischer und Piloty $[\alpha]_D^{20} = +19.1^\circ$)

¹⁾ L. Simon, Comptes rend. de l'Académie des sciences. T. CXXV, 1897, S. 1105.