

besprochene Synthese erhalten habe, von den Verbindungen, welche Krafft und Seldis bei derselben Synthese bekommen haben, ganz verschiedene Körper sind und mit diesen nicht verglichen werden können. Und Jedermann muss wohl gestehen, dass ich in Anbetracht der einfachen Synthese, durch welche die Säure erhalten wurde, und auf Grund der weiteren, oben angeführten, gewissenhaften Bestimmungen und Beweisführungen berechtigt war, meine Dicarbon-säure als normale Undekamethylendicarbonsäure zu betrachten, und daraus weitere Schlüsse auf die Constitution der Erucasäure und Brassidinsäure zu ziehen — bis neue Thatsachen vorgebracht werden, welche diese Betrachtung nicht mehr gestatten. Es ist wohl auch nicht das erste Mal, dass man in der organischen Chemie durch zwei äusserlich ganz ähnliche Synthesen zu verschiedenen Resultaten gekommen ist, ohne dass man behaupten kann, dass die Angaben des Einen oder des Anderen unrichtig sind. Durch solche »Collisionen« hat man sogar oft recht schöne Thatsachen gefunden.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

**141. Bruno Schilling: Zur Kenntniss der Griess'schen  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure und der Verbindungen derselben mit Zuckerarten<sup>1)</sup>.**

Aus dem gährungsschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Während das Phenylhydrazin Emil Fischer's bekanntlich ein vorzügliches Mittel abgiebt zur Erkennung gewisser Zuckerarten, insbesondere der Monosaccharide, so gewährt es doch bei anderen Zuckerarten nicht die gewünschte Sicherheit. Letztere wird namentlich vermisst, wenn es sich darum handelt, Maltose und Isomaltose unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachzuweisen. Emil Fischer<sup>2)</sup> theilt selbst mit, synthetisches Isomaltosazon, mit der halben Menge Maltosazon umkristallisiert, verändere die Eigenschaften des Letzteren so stark, dass es nicht mehr wiedererkannt wird. Diese Thatsache hat denn auch dazu geführt, dass die Existenz der von C. J. Lintner und G. Düll unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachgewiesenen Isomaltose in Zweifel gezogen wurde. Wenn nun auch noch andere als auf das Osazon sich erstreckende Beobachtungen für die Existenz der hydrolytischen

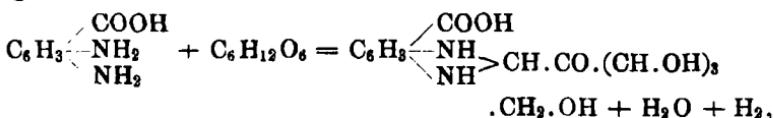
<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, München 1899.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3024 [1895].

Isomaltose sprechen, und Lintner und Düll sich nicht begnügt haben, ihre Producte nur durch das Osazon zu charakterisiren, so wird man, wie Lintner<sup>1)</sup> selbst zugiebt, über die Natur der Isomaltose doch dann erst zu völliger Klarheit kommen, wenn es gelingt, neue, wohldefinirte Verbindungen dieses Körpers darzustellen.

Die Absicht, zu solchen Verbindungen der Maltose und Isomaltose zu gelangen, welche weniger leicht veränderlich sind als die Osazone und sich daher eher zur Charakterisirung dieser Zuckerarten eignen, schien sich durch Condensation dieser Zuckerarten mit der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure von Griess,  $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot COOH$  (1:2:3), verwirklichen zu lassen.

P. Griess und G. Harrow haben solche Condensationsproducte der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure mit Dextrose, Maltose, Arabinose und Galactose erhalten und beschrieben<sup>2)</sup>. Nach ihren Ausführungen sollen sich diese Verbindungen durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, dabei leicht gebildet werden und auch leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Bezüglich der Constitution und Bildung haben sie folgende Bildungsgleichung z. B. für Dextrose aufgestellt:



sodass man an eine ähnliche Oxydationswirkung auf die der Aldehydgruppe benachbarte Alkoholgruppe denken könnte, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin im Ueberschuss auf die verschiedenen Zuckerarten, ohne dass allerdings, wie bei der Osazonbildung, ein zweites Molekül  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure in Reaction tritt. Einen Beweis für diese Constitution führen sie nicht an. -- Ueber den Verbleib des der Gleichung nach sich abspaltenden Wasserstoffs sagen sie aus, dass derselbe nicht im freien Zustand aufräte, sondern zur Bildung von Substanzen verwendet würde, die in der Mutterlauge gelöst bleiben, deren Untersuchung aber wegen der gummiartigen Beschaffenheit schwierig ist. Als besondere Eigenschaften dieser Verbindungen führen sie an, dass sie sich wie starke Amidosäuren verhalten, indem sie sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren verbinden zu Körpern, die sich allerdings weder durch gutes Krystallisationsvermögen, noch durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, dass sie Lakmuslösung röthen, die Ebene des polarisierten Lichtstrahles in saurer und alkalischer Lösung drehen, Fehling'sche Lösung aber nicht zu reduciren vermögen.

<sup>1)</sup> Chemikerzeitung 21, 787 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 281, 2210, 3117 [1887].

Zunächst war die Beschaffung des Ausgangsmaterials, der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure, mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden; auf die Wege, auf welchen sie von Griess erhalten wurde, wie sie fernerhin die Untersuchungen von Rieche, Kayser und Hübner vorgezeichnet haben, soll hier nicht eingegangen<sup>1)</sup>, sondern nur kurz das Verfahren skizzirt werden, welches schliesslich am besten zum Ziele führte.

Zur Darstellung der 1.2.3-Diamidobenzoësäure wurde vom *m*-Nitrobenzaldehyd ausgegangen, welcher mittels concentrirter Chromsäurelösung in der Kälte zur *m*-Nitrobenzoësäure oxydiert wurde. Diese wurde darauf mit Hülfe von Schwefelammonium zur *m*-Amidobenzoësäure reducirt, wobei häufig Zwischenproducte vom Schmp. 154—155° aufraten; auch wurde für die *m*-Amidobenzoësäure statt des richtigen Schmp. 173° häufig der von 165° beobachtet. Bei der Nitrirung wurde im Wesentlichen nach den Angaben Kayser's<sup>2)</sup> gearbeitet, der die acetylierte Amidobenzoësäure in höchst concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 einträgt. Bei der Darstellung der Baryumsalze zwecks Trennung der zwei hauptsächlich gebildeten Nitroproducte mittels Baryumcarbonat und bei der Verseifung mittels Baryumhydroxyd ist es geboten, in sehr verdünnter Lösung zu arbeiten, da durch beide Baryumverbindungen die Nitroamidosäuren unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt werden, wie dies Griess<sup>3)</sup> und Salkowski<sup>4)</sup> bei der Behandlung mit starker Kalilauge beobachtet haben. Bei der Nitrirung wird hauptsächlich 2-Nitro-3-acetylamidoproduct erhalten, wenig 3-Acetylamido-4-nitroproduct; die symmetrische Säure konnte nur in ganz geringen Mengen nachgewiesen werden. Das 1.3.6-Product konnte nicht aufgefunden werden. Der Gedanke, dass auch dieses Derivat gebildet wurde, lag deshalb besonders nahe, weil es Griess<sup>5)</sup> beim Nitiren der *m*-Uramidobenzoësäure erhalten hat. Die Nitroamidobenzoësäuren wurden unter dem Mikroskop in 2 verschiedenen Krystallformen beobachtet; die 2-Nitro-3-amidobenzoësäure zeigte neben dem von Kayser aufgefundenen Schmelzpunkt von 156—157° auch häufig den von 146° (Isomerie?). Die Reduction der Nitroamidobenzoësäuren erfolgt mittels Zinn und concentrirter Salzsäure. Man fällt dano das Zinn aus der stark verdünnten salzsauren Lösung in der Wärme durch Schwefelwasserstoff aus; die salzsauren Salze der Diamidobenzoësäuren sind ausserordentlich oxydabel, und ihre Lösungen müssen im Vacuum eingedampft werden. Das salz-

<sup>1)</sup> Vergl. Dissert. S. 10. <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2915 [1885].

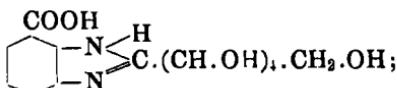
<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1734 [1878]. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 173, 54 [1874].

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], 5, 227 und diese Berichte 2, 435 [1869]; 5, 199 [1872].

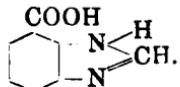
saure Salz der 1.2.3-Diamidobenzoësäure hat die Zusammensetzung  $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$ . Die nach genügendem Eindampfen in der Kälte ausfallenden, langen, weissen Nadeln des salzauren Salzes befreit man durch Absaugen und Waschen mit etwas Wasser möglichst von der anhaftenden Salzsäure und zersetzt sie, in wenig Wasser gelöst, durch eine concentrirte Lösung von Natriumacetat. Der Schmelzpunkt der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure liegt unter Zersetzung bei  $190-191^\circ$ .

**Gluco- $\gamma$ -diamidobenzoësäure.** Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Griess und Harrow verfahren und deren Beobachtungen bestätigt gefunden. Jedoch war stets die Ausbeute ausserordentlich schlecht und die Reinigung durch Umkristallisiren aus Wasser — andere Lösungsmittel waren nicht aufzufinden — erschwert, da leicht Zersetzung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $243^\circ$ .

Griess und Harrow stellen nach ihren Analyse die oben angegebene Bildungsgleichung auf. Hiernach besitzt das Condensationsproduct die zusammengezogene Formel  $C_{13}H_{16}N_2O_7$ . Diese wurde durch die Analyse bestätigt, jedoch liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Benzimidazolderivat folgender Constitution vor:



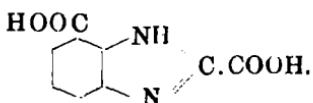
denn bei der Abspaltung des Zuckerrestes mit Kaliumpermanganat in saurer und neutraler bzw. alkalischer Lösung entsteht die Monocarbonsäure des Benzimidazols:



Die Identität derselben wurde durch die Analyse festgestellt, ferner durch Vergleich mit der aus Diamidobenzoësäure und Ameisensäure dargestellten Monocarbonsäure des Benzimidazols; bei der trocknen Destillation mit gebranntem Kalk bildete sich glatt Benzimidazol. Aus der Gluco- $\gamma$ -diamidobenzoësäure selbst konnte durch Destillation mit Kalk Benzimidazol nicht erhalten werden. Ein Schmelzpunkt konnte bei dieser Monocarbonsäure bis  $360^\circ$  nicht aufgefunden werden. Ueber den Verbleib des der Bildung des Condensationsproductes gemäss sich abspaltenden Wasserstoffs war nichts zu ermitteln.

**Malto- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure.** Beim Arbeiten nach den Angaben von Griess und Harrow wurde das Condensationsproduct nicht erhalten, wohl aber nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler in concentrirter wässriger Lösung. Die Ausbeute war auch hier wiederum unter den verschiedensten Versuchsbedingungen sehr

schlecht. Der Schmelzpunkt liegt bei  $235^{\circ}$ . Die von Griess und Harrow angegebenen Eigenschaften wurden im Allgemeinen bestätigt gefunden. Zunächst resultirt aber ein Product, das 1 Mol. Wasser enthält; das wasserfreie krystallisierte in Blättchen, das wasserhaltige in Nadelchen. Bei der Behandlung mit Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) wird Dextrose abgespalten und zwar nahezu in dem Verhältniss, dass 1 Mol. Condensationsproduct 1 Mol. Dextrose liefert. Bei Behandlung mit Natronlauge in der Wärme wird der Zuckerrest nicht abgespalten im Gegensatz zum Verhalten der Osazone<sup>1)</sup> der Di- und Poly-Saccharide, welche beim Kochen mit Natronlauge Glyoxalosazon liefern. Die Abspaltung des übrigen Zuckerrestes gelingt ebenfalls mit Hülfe von Kaliumpermanganat; es resultirt aber merkwürdigerweise nicht dieselbe Monocarbonsäure des Benzimidazols wie nach der Beobachtung der Abspaltung von Dextrose durch die Säure anzunehmen war, sondern die Dicarbonsäure folgender Constitution:



Die Analysen ergaben dieses Resultat; auch wurden durch einen Titrationsversuch mittels  $\text{NaOH}$  2 Carboxylgruppen nachgewiesen. Ein charakteristischer Schmelzpunkt konnte bei dieser Dicarbonsäure bis  $360^{\circ}$  nicht beobachtet werden. Die Verschiedenheit dieser Reaction im Gegensatz zu der Wirkung des Permanganats auf Gluko- $\gamma$ -diamidobenzoësäure ist mit den angenommenen Formeln der Disaccharide nicht in Einklang zu bringen. Die Malto- $\gamma$ -diamidobenzoësäure ist in demselben Sinne wie die Gluco- $\gamma$ -diamidobenzoësäure ein Benzimidazolderivat. Benzimidazol selbst konnte aber auch nicht direct aus dem Condensationsproduct durch trockne Destillation mit gebranntem Kalk gewonnen werden.

**Isomaltose und  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure.** Ein Syrup, wie er aus Stärke durch Oxalsäure nach den Vorschriften von Lintner und Düll<sup>2)</sup> dargestellt war, wurde der Einwirkung von  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure unterzogen. Es konnte zwar kein Condensationsproduct in fester Form erhalten, wohl aber in Lösung dadurch nachgewiesen werden, dass aus dem Reactionsgemisch beim Behandeln mit Kaliumpermanganat die Benzimidazoldicarbonsäure ausfiel. Ein indirekter Beweis für die Existenz wenigstens einer anderen Zuckerart als der Maltose wurde dadurch erbracht, dass man die ursprüngliche Zuckerart vergären liess und nach dem Abfiltriren der Hefe und Abdampfen

<sup>1)</sup> C. J. Lintner, Chemikerzeitung 20, 79 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1522 [1895].

des Alkohols den vergohrenen Zucker durch Maltose ersetzte; aus dieser Lösung wurde unter den bei den Condensationen mit Maltose ermittelten günstigsten Bedingungen die Malto- $\gamma$ -Diamidobenzoësäure glatt erhalten.

**Milchzucker und  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure.** Auch mit Milchzucker verbindet sich die  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure zu kleinen pyramidenförmigen Kryställchen, welche bei 206° schmelzen. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat fällt die Dicarbonsäure des Benzimidazols aus.

Einer allgemeinen Anwendbarkeit der  $\gamma$ -Diamidobenzoësäure als Reagens auf Zuckerarten steht einmal die immerhin schwierige Zugänglichkeit dieser Säure entgegen, ferner die schlechte Ausbeute bei der Condensation und auch die nicht ganz leichte Reinigung. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Condensationsproducte in einzelnen Fällen zur Identificirung von Zuckerarten herangezogen werden können. Die Schmelzpunkte z. B. sind entschieden constanter als man im Allgemeinen bei den Osazonen beobachtet.

**Versuche, auch die *m,p*-Diamidobenzoësäure mit Zuckerarten zur Condensation zu bringen, hatten ein negatives Resultat.**

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Hrn. Prof. Dr. C. J. Lintner ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und seine Leitung meinen besten Dank sage.

---

#### 142. K. A. Hofmann und Eduard Strauss: Ueber das radioactive Blei.

(2. Mitteilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München]

(Eingegangen am 16. März 1901.)

Wir haben in diesen Berichten mitgetheilt<sup>1)</sup>), dass aus den Mineralien Pechblende, Bröggerit, Uranglimmer und Samarskit nach den üblichen analytischen Methoden ein radioactives Bleisulfat erhalten wird, das nach Monaten seine Strahlung verliert, aber durch Kathodenstrahlen wieder fähig wird, durch Aluminiumblech, Luft, Glas und Papier hindurch auf die photographische Platte zu wirken. Da gewöhnliches Bleisulfat auch nach Zumischung der verschiedenartigsten Stoffe, z. B. inaktivem Urausulfat, Wismuthsulfat, Quecksilber-, Thallium-, Platin-Sulfat sich durch Kathodenstrahlen nicht activiren liess, so schlossen wir auf die Anwesenheit eines neuen, bisher unbe-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8 [1901]; 34, 407 [1901].