2. Wirkung von Anilin auf Isosaccharin;

von

B. Sorokin.

Um die im vorigen Abschnitt auseinandergesetzten theoretischen Betrachtungen, die den von mir aufgestellten, von den Schiff'schen abweichenden Structurformeln der Glycosanilide zu Grunde gelegen hatten, auf directem Wege zu prüfen, zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen noch die Wirkung des Anilins auf einige Lactone, da diese Frage bis dahin noch nicht erörtert worden war.

Ich bediente mich zu meinen Versuchen der Saccharine als den Glycosen nahestehender Substanzen. Beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin mit 3 Thln. Anilin im Oelbade löst sich ersteres schnell (bei 110°—115°) auf; wenn aber in diesem Augenblick mit dem Erwärmen aufgehört wird, so scheidet sich zugleich mit dem Reactionsprodukt viel unverändert gebliebenes Isosaccharin aus, weshalb man mit dem Erhitzen bis zur Erreichung des Siedepunktes fortfahren muss. Nach dem Zusatz von Aether scheidet sich das Produkt als brauner Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Nach dem Verdampfen dieser Lösung krystallisirt die Substanz in Gestalt von langen, feinen, farblosen Nadeln, welche oft kugelfunde Aggregate bilden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde die Substanz analysirt.

Gefunden:			Berechnet für:	
			$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N$	$C_6H_{10}O_5 + C_6H_7N - H_2O$
C	56,24	56,32	56,47	60,76
H	7,26	6,76	6,66	6,34
N	5,88	—	5,49	5,90

Diese Analysen zeigen, dass die Verbindung des Isosaccharins mit Anilin ohne Wasserbildung vor sich geht nach der Gleichung:

Die eben beschriebene Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei 165° und erstarrt zu einer krystallinischen

Sorokin: Wirkung von Anilin auf Isosaccharin. 319

Masse. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol; eine Lösung derselben in 90proc. Spiritus lenkt die Polarisationsebene nicht ab. Eine wässrige Lösung dieser Verbindung reagirt schwach sauer, wirkt aber auf kohlensaures Calcium selbst beim Erwärmen nicht ein. Kocht man die Lösung mit Kalkwasser, so verschwindet die alkalische Reaction bald; das Kochen unter Hinzusetzen neuer Portionen von Kalkwasser wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung wieder alkalisch reagirte, und der Ueberschuss von Kalk durch Kohlensäure entfernt. Bei der Concentration der Lösung schied sich ein schwer löslicher Niederschlag aus, der alle Eigenschaften des Calciumsalzes der Isosaccharinsäure besass, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Gefunden:		Berechnet für $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$:
Ca	10,41	10,05.

In der Mutterlauge wies die Reaction mit Chlorkalk die Gegenwart von Anilin nach, dessen Geruch sich auch beim Abdampfen der Flüssigkeit fühlbar machte.

Aus dem Verhalten dieser Substanz schliessen wir, dass wir ein Anilid der Isosaccharinsäure vor uns haben. Dieses Anilid: $C_6H_{11}O_4CONC_6H_5H$ spaltet sich gleich den Aniliden anderer Säuren in seine Componenten nicht nur unter der Einwirkung von Basen, sondern auch unter derjenigen von Säuren, was folgendermassen bewiesen wurde. Eine Anilidlösung in starker Salzsäure wurde auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne verdampft; die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Alkohol behandelt; die Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag. Die Bestimmung des Platins in demselben zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure, dass es Anilinchloroplatinat war.

Gefunden:		Berechnet für $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$:
Pt	32,26	32,65.

Diese Thatsachen beweisen, dass Anilin auf Isosaccharin ähnlich wirkt, wie Ammoniak auf einige Lactone. Wie bekannt, verbinden sich Phenylbutyrolacton¹⁾ und Valerolacton²⁾ mit NH_3 ohne Wasserbildung, indem sie Substanzen

¹⁾ Fittig, Ber. 17, 201.

²⁾ Neugebauer, Ann. Chem. 227, 104.

bilden, die sich leicht in Ammoniak und Lacton spalten. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, die Wirkung des Anilins auf andere Lactone zu prüfen; doch schliesse ich aus der Zusammensetzung des Anilids der Isosaccharinsäure, wie auch aus der Wirkung des Ammoniaks auf die Lactone, dass bei diesen Reactionen eine Substitution des lactonischen Sauerstoffs nicht stattfindet, was wieder als Beweis dienen kann, dass kein Grund vorliegt, eine solche Substitution bei der Einwirkung des Anilins auf die Glycosen vorauszusetzen.

3. Wechselbeziehung zwischen dem Drehungsvermögen organischer Verbindungen und der Zusammensetzung derselben. Molekulares Drehungsvermögen des Anilids und Toluids der Dextrose, des Salicins und des Helicins;

von

B. Sorokin.

Sobald die Ueberzeugung gewonnen war, dass die optische Thätigkeit der organischen Substanzen eine den Molekülen der chemischen Verbindungen zugehörige Eigenschaft ist, kam der Gedanke auf, dass dieselbe in Wechselbeziehung mit der Zusammensetzung der Körper stehe. Dieser Gedanke wurde zuerst von Biot ausgesprochen, und die Richtigkeit desselben durch die von ihm angestellten Versuche bestätigt, welche zeigten, dass Terpentinöl durch die Verbindung mit Chlorwasserstoff in seiner optischen Thätigkeit keine Veränderung erleidet.¹⁾ Diese Wechselbeziehung, welche noch durch Soubeiron's und Capitaine's Untersuchungen²⁾ bewiesen, in der Folge jedoch von Berthelot³⁾ geleugnet wurde, ist aber von Flawitzky⁴⁾, dessen Unter-

¹⁾ Mémoires de l'Institut de France. (1817). 2, 119.

²⁾ Ann. Chem. **34**, 315 u. 330.

³⁾ Leçons de chimie 1864—65, S. 249.

⁴⁾ Ber. **15**, 5.