

Für wasserfreie Lactose wurden folgende Werthe gefunden:

$$[\alpha]_D = + 59.3^0 \text{ (Berthelot),}$$

$$[\alpha]_D = + 60.28^0 \text{ (Biot).}$$

Hieraus folgt, dass zwischen den 2 Octacetyläthern und den daraus resultirenden Zuckern vollständige Identität existirt.

Die Wirkung des Essigsäureanhydrids auf die Glucose muss man auf folgende Weise zu erklären.

Wenn 2 verschiedene oder ähnliche Moleküle Glucose sich in Gegenwart eines Entwässerungsmittels befinden, so verwandeln sie sich in ihre Anhydride (Glucosen u. s. w.). Die darauf folgende Einwirkung dieser Glucoseanhydride auf Essigsäureanhydrid würde dann zu einem Aether des Diglucosen führen, ganz auf ähnliche Weise wie Aethylenoxyd (2 Mol.) Essigsäureanhydrid (1 Mol.) aufnimmt um einen Diglycoläther zu bilden, wie dies Wurtz gezeigt hat.

Vevey, September 1879.

487. J. Moritz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 29. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wendet man in den weinbautreibenden Ländern pulverisirten Schwefel als Mittel gegen die sogenannte Traubenkrankheit (*Oidium Tuckeri*) mit günstigem Erfolge an. Ueber die Art der Wirksamkeit dieses Mittels war man bisher durchaus im Unklaren und entbehrten die aufgestellten Ansichten jeden experimentellen Beweises.

Es lag nun die Frage nahe, ob sich unter den beim Schwefeln der Reben obwaltenden Verhältnissen schweflige Säure bilden kann. Hierüber in diesem Sommer von mir angestellte Versuche haben nun in der That ergeben, dass aus pulverisirtem, lebende Weintrauben bedeckendem Schwefel bei einer Temperatur von 20—30° C. schweflige Säuren entsteht.

Ueber die Art der Versuchsanstellung u. s. w. wird an anderem Orte eingehend berichtet werden.

488. A. P. N. Franchimont: Ueber Kohlehydrate.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Ueber thierische Cellulose.

Zufälliger Weise im Besitz einer kleiner Menge von Tunicatenmantel, habe ich eine schon vor sechs Jahren angefangene Untersuchung über thierische Cellulose fortgesetzt.

Es schien mir nämlich wünschenswerth zu untersuchen, welcher Zucker daraus gebildet wird, denn Berthelot und Schäfer geben wohl an, dass ein süß schmeckender, Fehling'sche Lösung reducirender Körper entsteht, aber nicht einmal ob dieser links- oder rechtsdrehend wirkt. Berthelot hat bei der Gährung Alkohol erhalten. Ich hegte die Hoffnung, welche aber nicht erfüllt wurde, in der thierischen Cellulose ein Isomeres der Pflanzencellulose zu finden, welches in derselben Beziehung zur Laevulose entstehen würde wie die Pflanzencellulose zur Dextrose.

Nachdem ich die Mäntel durch Behandeln mit Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt hatte, habe ich sie in Kupferoxydammoniak gelöst, durch Salzsäure niedergeschlagen und nun wieder durch Waschen mit verdünnten Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt und schliesslich getrocknet. Die hornige Masse wurde gepulvert und etwa 5 g mit dem anderthalbfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in einem Mörser zusammengerieben und während 24 Stunden sich selbst überlassen ¹⁾. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde nun im Polarimeter untersucht und zeigte bedeutende Rechtsdrehung. Sie wurde nun 48 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, dann heiss mit Bariumcarbonat gesättigt, filtrirt und eingedampft. Nach drei bis vier Tagen begann die Krystallisation und war nach einigen Wochen beendet.

Die krystallisirte Substanz hatte ganz das Aussehen der gewöhnlichen Glucose wie ich dieselbe zum Vergleich aus auf dieselbe Weise behandelter Pflanzencellulose (schwedisches Filtrirpapier) dargestellt habe. Der Schmelzpunkt der durch Abpressen zwischen Papier vollständig weiss erhaltenen Substanz war nicht genau zu bestimmen, wie dies auch Tollens schon bemerkt hat. Sie zeigt in Lösung gleiche Erscheinungen wie die Glucose; die Drehung der wässrigen Lösung verminderte sich innerhalb einiger Stunden bis nahe zur Hälfte.

Ich glaube vorläufig den erhaltenen Zucker als gewöhnliche Glucose ansprechen zu dürfen, werde aber nicht versäumen, noch weitere Beweise beizubringen.

Die Frage nach der Identität der thierischen Cellulose (Tunicin) mit der Pflanzencellulose ist damit noch keineswegs erledigt. Die Möglichkeit existirt noch immer, dass die Molekulargrösse des Tunicins eine andere ist als die der Cellulose, und dass ihre Verschiedenheit, wenn solche überhaupt existiren, auf Polymerie beruht, oder auch dass die Gruppen $C_6H_{10}O_5$, obgleich in beiden in derselben Anzahl vorhanden, auf verschiedene Weisen zusammen getreten sind,

¹⁾ Diese Vorschrift, von Braconnet herrührend, hatte sich mir bei Vorversuchen mit Pflanzencellulose als die beste bewährt.

der Grund der Verschiedenheit also in wirklicher Isomerie liegt. Ich werde diese Untersuchung weiter fortsetzen.

II. Ueber Glucose.

Als Liebermann im vorigen Jahre seine Acetylmethode für Phenole mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat publicirte, hatte ich diese auf die Glucose in meinen Vorlesungen statt Acetylchlorid angewandt um die alkoholische Natur der Glucose zu zeigen. Erwärmt man nämlich Glucose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Wasserbade, so tritt nach wenigen Sekunden eine heftige, bald beendete Reaction ein. Giesst man nun das Produkt in Wasser, so schlägt sich eine weisse Substanz nieder, welche in Aether leicht löslich ist und daraus beim Verdunsten krystallisirt. Ich hatte sie für ein Acetylderivat der Glucose gehalten und nicht weiter untersucht. Jetzt aber habe ich den Körper, welcher sich mit weniger als ein Gramm Glucose noch leicht erhalten lässt, wiederholte Male in grösserer Menge dargestellt und einer näheren Untersuchung unterworfen. Die Ausbeute beträgt etwa das gleiche Gewicht der angewandten Glucose. Das Uebrige bleibt in dem essigsäurehaltigen Wasser. Aus heiss gesättigter, ätherischer Lösung krystallisirt die Verbindung in blendend weissen, harten, blumenkohlartig vereinigten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°. Die kalt gesättigte, ätherische Lösung ist stark rechtsdrehend.

Die Analyse ergab:

C	49.51 pCt.	H	5.83 pCt.
---	------------	---	-----------

Diese Zahlen stimmen auf den von Schützenberger, allerdings nur im amorphen Zustande erhaltenen Körper, welchen er für eine Octacetylsaccharose (Diglucose) erklärt. Dieser verlangt:

C	49.55 pCt.	H	5.60 pCt.
---	------------	---	-----------

Hier konnte nur die Acetylbestimmung Aufschluss geben, bei welcher sich aber grosse Schwierigkeiten zeigten. Die von Schützenberger angewandten Methoden führten zu keinem Resultat durch zu starke Färbung der Flüssigkeit¹⁾, die Schiff'sche Methode mit Magnesia konnte nicht angewandt werden, weil die Glucose eine Magnesiaverbindung analog der Kalkverbindung giebt, Erhitzen mit Alkalien, selbst kohlen-sauren, giebt starke Färbung. Schliesslich habe ich nach folgender Methode gearbeitet, welche mir gute Resultate lieferte.

In einem langhalsigen Kolben wurde das Acetylderivat mit wenig concentrirter Schwefelsäure übergossen, so dass es vollständig benetzt war, und 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich alles zu einer dunkel violettbraunen Flüssigkeit gelöst, welche ich dann mit so viel Wasser verdünnte, dass eine ungefähr einprocentige

¹⁾ Erhitzen mit Wasser oder Normalschwefelsäure auf 150°.

Schwefelsäure entstand. Die Essigsäure wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben und im Destillat durch Titiren mit Natronlauge bestimmt. Verschiedene, auf diese Weise gemachte Bestimmungen lieferten scharf unter sich stimmende Zahlen, im Mittel 70.8 pCt. Essigsäure, also nur wenig mehr als die Theorie erfordert (70.79 pCt.), welcher Fehler vielleicht auf Rechnung von Spuren Ameisensäure, welche sich gebildet haben, geschoben werden muss. Der Körper ist also durch Elementaranalyse und Acetylbestimmung als Octacetyldiglycose anzusprechen. Beim Sieden mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Eisessig wird er fast garnicht angegriffen, während die Glucose unter diesen Umständen sehr leicht vollständig oxydirt wird. Die Aldehydnatur der Glucose scheint also verschwunden zu sein, und es muss deshalb, wenn die Glucose ein wahrer Aldehyd ist, ausser dem Austritt des Wassers noch Polymerisation stattgefunden haben.

Phosphorpentachlorid wirkt auf dieses Acetylderivat sehr ruhig ein, es bilden sich Phosphoroxychlorid und ein chlorhaltiger Körper, den ich bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten habe.

Ansichten über die Structur der Glucose, welche ich mir seit einiger Zeit gebildet habe, erklären dies Verhalten viel besser als die gewöhnlich angenommene. Ich halte sie aber noch zurück, bis ich durch weitere Arbeiten, welche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, die nöthigen Beweise beibringen kann.

Ueber Pflanzencellulose.

Ich versuchte die Liebermann'sche Acetylirungsmethode auch mit schwedischem Filtrirpapier, beobachtete aber keine Reaction, selbst nicht beim Kochen, wenigstens löste sich das Papier nicht. Da ich mir vorstellte, dass das Natriumacetat als schwaches, wasserentziehendes Mittel wirke, so versuchte ich hier ein stärkeres anzuwenden und fügte einige Tropfen Schwefelsäure zu. Sofort trat eine heftige Reaction ein, das Papier löste sich unmittelbar in dem von selbst in stürmisches Kochen gerathendem Essigsäureanhydrid und die Flüssigkeit färbte sich dunkel. Ich goss sie gleich in Wasser aus und erhielt einen weissen Niederschlag, der sich nicht klar absetzte. Selbst nach 24stündigem Stehen war die Flüssigkeit schlecht zu filtriren, das Filtrat noch immer getrübt. Nach dem Abwaschen und Trocknen an der Luft wurde der Körper mit kaltem Alkohol behandelt, worin sich nur ein Theil mit gelber Farbe löste. Der nun vollständig weisse Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Abkühlen in blendend weissen, mikroskopisch feinen Prismen oder flachen Nadeln, welche nun noch mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Der erhaltene Körper, welchen ich nachher noch verschiedene Male auf obige Weise dargestellt habe, ist schwer löslich in kaltem Alkohol,

noch weniger in Aether, unlöslich in Wasser, ohne allen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 212° .

Die Analyse ergab C 49.64 H 5.91 pCt. Die Acetylbestimmung wurde auf die beim Acetylderivat der Glucose angegebene Weise ausgeführt und ergab 68.5 pCt. Essigsäure.

Nach diesen Zahlen will es mir scheinen, dass die Verbindung eine elffach acetylierte Triglucose, also ein Acetylderivat eines Körpers, der aus 3 Molekülen Glucose durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden ist. Dieses Acetylderivat, $C_{40}H_{54}O_{27}$, verlangt C 49.68 H 5.59 und würde 68.32 pCt. Essigsäure liefern, Zahlen, welche mit den gefundenen genügend übereinstimmen.

Dies ist aber nicht der einzige Körper, welcher in obiger Reaction entsteht. In dem kalten, alkoholischen Auszug bleibt noch ein in Aether wenig oder garnicht löslicher Körper, welcher sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abscheiden, aber nicht niederschlagen lässt.

Die Flüssigkeit wird milchig, setzt aber nach einigen Wochen nichts ab und lässt sich nicht filtriren. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt ein amorpher Körper zurück, den ich bis jetzt noch nicht krystallisirt erhalten konnte. Durch Aether lässt er sich aus der alkoholischen Lösung nicht niederschlagen.

Es scheint mir, dass in der ursprünglichen, wässerigen Flüssigkeit noch ein dritter Körper in kleiner Menge vorhanden ist, der sich mit Aether ausziehen lässt und daraus krystallisirt.

Die Schwefelsäure hat also eine Spaltung verursacht und der erwähnte, krystallisirte Körper ist das Acetylderivat eines dieser Spaltungsprodukte. Die Ausbeute ist keine ergiebige, ich bekam nur ein Drittel des Gewichts der angewandten Cellulose. Ich werde auch die übrigen Spaltungsprodukte untersuchen und die Mengen bestimmen.

Ich habe die hier beschriebene Reaction, sowie die Liebermann'sche, schon mit vielen Kohlehydraten, wie Inulin, Saccharose, Amylum und Dextrin versucht, und werde ich die Resultate, welche noch zu keinen krystallisirten Körper geführt haben, später im Zusammenhang mittheilen.

Organ.-chem. Laboratorium zu Leyden, im September 1879.

489. L. Claisen und C. M. Thompson: Ueber Metaisatinsäure (Metaamidophenylglyoxylsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor einiger Zeit in diesen Berichten¹⁾ beschriebene Umwandlung der Orthonitrobenzoësäure resp. ihres Cyanids in Isatin legte es

¹⁾ Diese Berichte XII, 350.