

Eine ätherische Lösung dieser Verbindung reducirt verhältnissmässig sehr viel Chromsäuregemisch; nachdem dieselbe so lange damit behandelt war, bis frische Chromsäurelösung nicht mehr verfärbt wurde, unterwarf ich die abgehobene Lösung der Verdunstung, welche ich durch Aufblasen von Luft unterstützte, da Erwärmen zu keinem günstigen Resultat geführt hatte.

Auf diese Weise erhielt ich eine nicht unbedeutende Menge Krystalle, die aber sehr bald zu einer schmierigen, dunkelbraunen Substanz schmolzen, die unter keiner Bedingung zum Krystallisiren sich bringen liess.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass in ganz jüngster Zeit es Ciamician und Dennstedt¹⁾ gelungen ist, aus animalischem Theer eine Base darzustellen, welche sich ebenfalls von einem Tetrol ableitet, indem die beiden doppelten Bindungen durch 2 zweiwerthige Radikale gelöst sind, und zwar durch Imid NH einerseits und durch Methylen CH₂ andererseits.

Es ist dies das von den beiden Forschern sogenannte Dihydrolutidin; es stände demnach das Tetrolditolil und seine Homologen in dieser Richtung wenigstens nicht allein da.

Sodann will ich noch bemerken, dass ich mich vergeblich bemüht habe, auch aus anderen Basen ähnliche Verbindungen darzustellen, denn während die schleimsauren Verbindungen des Orthotoluidins, Naphtylamins und Benzidius bei der trocknen Destillation völlig zerstört werden, destilliren Dimethylanilin und Methyl-diphenylamin unverändert aus einem Gemisch mit schleimsaurem Kalium ab.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. Knop, August 1881.

395. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Methylarbutins.

(Eingegangen am 3. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung über die Synthese des Phenolglucosids und des Helicins²⁾ wurde hervorgehoben, dass die dabei angewandte Reaction vielleicht zur Feststellung der Constitution des Arbutins benutzt werden könnte. Arbutin kommt bekanntlich nach der Untersuchung von Hlasiwetz und Haberman³⁾ die Formel C₂₅H₃₄O₁₄ zu. Diese Chemiker fanden ferner, dass bei der Zersetzung des Arbutins mittelst Säuren nicht allein Hydrochinon, sondern auch Methylhydrochinon gebildet wird. Fittig hat zuerst in seinem Grundriss der organischen

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1838.

²⁾ Amer. Chem. Journ. I, 312.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 334.

Chemie¹⁾ das Arbutin als ein Gemenge des Glucosids vom Hydrochinon $C_{13}H_{16}O_7$ mit dem vom Methylhydrochinon $C_{13}H_{18}O_7$ aufgefasst. In der letzten Zeit ist eine Arbeit von Hrn. H. Schiff²⁾ erschienen, welche die Wahrscheinlichkeit dieser Auffassung wesentlich bestärkt. Diesem Forscher gelang es das Arbutin durch fraktionirte Krystallisation in zwei Bestandtheile von verschiedenen Schmelzpunkten und Zusammensetzungen zu trennen. Ich habe versucht durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf die Kaliumsalze des Hydrochinons und des Methylhydrochinons die Glucoside dieser Verbindungen zu erhalten. Leider gelang es mir nur das Methylhydrochinonglucosid darzustellen.

Das Methylhydrochinon wurde aus Arbutin (Schmelzpt. 168—169⁰) nach der Vorschrift von Hlasiwetz und Haberman gewonnen. Fügt man zu einer Lösung des Körpers in wenig absolutem Alkohol eine alkoholische Lösung von einem Molekül Kaliumhydrat, und alsdann eine genügende Menge Aether hinzu, so scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver aus, oder, wenn man nicht mit wasserfreien Lösungsmitteln arbeitet, eine in grossen Platten krystallisirende, Verbindung³⁾, welche wahrscheinlich ein Hydrat des weissen Pulvers ist. Beide Körper lösen sich in Salzsäure unter Bildung von Kaliumchlorid und Methylhydrochinon.

Zur Darstellung des Glucosids wurde das Kaliumsalz in absolutem Alkohol gelöst, und, unter Abkühlung mit etwas weniger als einem Mol. Acetochlorhydrose versetzt. Nach kurzer Zeit fand eine Ausscheidung von Kaliumchlorid statt; gleichzeitig nahm die Flüssigkeit den Geruch des Essigäthers an. Das Reaktionsprodukt wurde zwei Tage sich selbst überlassen, filtrirt, und das Filtrat durch Stehen an der Luft verdunstet. Erst nach mehrtägigem Stehen fand eine Ausscheidung von langen, weissen Nadeln statt. Diese wurden gut zwischen Filtrirpapier ausgepresst, alsdann in wenig Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, und das Filtrat, über Schwefelsäure gestellt, der Krystallisation überlassen.

Die nochmals umkrystallisirte, bei 120⁰ getrocknete Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel $C_{13}H_{18}O_7$ führten:

Berechnet		Gefunden	
		I	II
C	54.54	54.23	54.32 pCt.
H	6.29	6.67	6.57 -

¹⁾ 10. Aufl. 688, vergl. auch A. Henninger, Suppl. Wurtz Dict. de Chemie 196.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 159.

³⁾ Vergl. diese Berichte XIV, 1848.

An der Luft getrocknet besitzen die Krystalle die Formel $2(C_{13}H_{18}O_7) \cdot H_2O$.

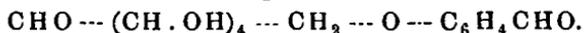
0.347 g verloren bei 120° getrocknet 0.012 g Wasser.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, bitter-schmeckenden Nadelbüscheln, welche bei 168—169° schmelzen und bei 137—135° erstarren. Ein doppelter Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, das erstarrte Produkt schmolz wieder bei 168—169°. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, dagegen nur wenig löslich in Aether. Die wässrige Lösung wird nicht von basisch essigsaurem Blei oder schwefelsaurem Kupfer gefällt; beim Kochen mit Fehling'scher Lösung entsteht keine Fällung. Mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid versetzt, wird eine blaue Farbe nicht erzeugt. In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit gelber Farbe auf; diese Lösung mit einem Gemisch von Alkohol und etwas Schwefelsäure gekocht, nimmt nach Zusatz von Wasser und Uebersättigen mit Kaliumhydrat eine violette Farbe an. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie beim Erhitzen leicht unter Bildung von Traubenzucker und Methylhydrochinon zersetzt. Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Braunstein erhitzt, entwickelt sich der penetrante Geruch des Benzochinons.

Vergleicht man die angeführten Eigenschaften mit denen des Arbutins, so stellt sich nur in Betreff des Nichtbläuens der wässrigen Lösung durch Eisenchlorid ein Unterschied heraus. Da aber nur diejenigen aromatischen Verbindungen jenes Verhalten gegen Eisenchlorid zeigen, welche freie Hydroxylgruppen besitzen, so dürfte jene Eigenschaft des natürlichen Produktes wohl dem Hydrochinonglucosid allein zukommen. Die Eigenschaften des Methylhydrochinonglucosids scheinen mir entschieden für die Auffassung des Arbutins als ein Gemenge von Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosiden zu sprechen. In einer Beziehung führen meine Versuche zu einem verschiedenen Resultat von denen des Hrn. Schiff. Dieser Forscher glaubt eine annähernde Trennung des Arbutins in Hydrochinon- und Methylhydrochinonglucosid durch fraktionirte Krystallisation erreicht zu haben. Letzteres Glucosid hat nach seinen Versuchen annähernd den Schmelzpunkt von 142°. Ich möchte hierzu bemerken, dass das zu diesen Versuchen benutzte Methylhydrochinon aus einem Arbutin, welches erst bei 168—169° schmolz, dargestellt wurde, und ungefähr in molekularem Verhältniss mit dem Hydrochinon gewonnen wurde. Aus den Rückständen des von mir aufgearbeiteten Arbutins konnte ich eine bei 140° schmelzende Verbindung gewinnen, welche durch mehrmalige Krystallisation zum Theil in eine bei 138° und eine bei 146° schmelzende Verbindung getrennt wurde. Beide Verbindungen gaben nach der Zersetzung mittelst Säuren Hydrochinon

sowie Methylhydrochinon. Demnach erscheint es, als ob es nicht nicht ganz reine Proben des Arbutins gewesen sind.

Eine Bemerkung von Hrn. H. Schiff¹⁾ in seiner Mittheilung über mehrgliedrige Glucoside veranlasst mich, die Constitution des Helicins zu besprechen. Schiff findet in der Synthese des Helicins aus Acetochlorhydrose und Salicylaldehyd eine weitere Bestätigung der vor 11 Jahren von ihm aufgestellten Constitutionsformel:



Man hat diese Constitutionsformel, welche lediglich auf die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen in dem Helicin begründet war, früher aufstellen können; sie war aber nicht diejenige, welche am besten mit den Eigenschaften des Helicins übereinstimmte.

Die Constitutionsformel



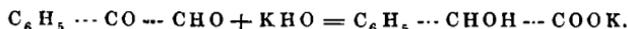
ist nicht allein in Uebereinstimmung mit den Acetylirungsversuchen von Schiff, sondern erklärt die noch schwer verständliche Stabilität des Helicins gegen Metallsalze in alkalischer Lösung, da in dieser Formel die Formylgruppe des Traubenzuckers²⁾ verdeckt ist.

Erst die Synthese des Helicins gab den Beweis, dass diese Constitutionsformel nicht richtig ist, und dass man dieses Glucosid als einen einfachen Aether des Traubenzuckers und des Salicylaldehyds betrachten muss.

In der Schiff'schen Constitutionsformel des Helicins wird angenommen, dass die Aetherbildung mittelst der primären Carbinolgruppe des Traubenzuckers geschieht. Zur Begründung dieser Ansicht habe ich nur folgende Beweisführung auffinden können.

¹⁾ Diese Berichte XII, 2032.

²⁾ In der letzten Zeit ist von Zincke (diese Berichte XIII, 641) und V. Meyer (ebendasselbst XIII, 2844) der Traubenzucker als ein Ketonalkohol aufgefasst. Die Auffassung ist begründet durch die Beobachtung von Zincke, dass das Benzoylcarbinol durch Oxydation mittelst schwefelsauren Kupfers bei Gegenwart von Kalilauge zum Theil in Mandelsäure übergeht. Vorliegende Reaction scheint mir auf folgende Weise aufzufassen zu sein: Das Benzoylcarbinol wird von Kupferoxyd zu Benzoylformaldehyd oxydirt. Diese Verbindung wird von Kaliumhydrat, in Analogie mit dem Verhalten aromatischer Aldehyde gegen dieses Reagens, in Benzoylameisensäure oxydirt, welche aber durch den bei der Reaction entstandenen Wasserstoff zu Mandelsäure reducirt wird:



Nach dieser Auffassung ist die Anwesenheit von Alkalien bei der Reaction wesentlich. Eine derartige Reduktion bei einer Oxydation in saurer Lösung ist meines Wissens niemals beobachtet worden; sie ist jedenfalls nach Zincke's (diese Berichte X, 1486) eigenen Versuchen in diesem Fall höchst unwahrscheinlich. Da der Traubenzucker durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Zuckersäure übergeht, so dürfte er vorläufig wohl nur als ein Carbinolaldehyd aufzufassen sein.

„Bezüglich der Constitution der Glucose führen die beim Phloridzin und bei andern Glucosiden gemachten Erfahrungen zu dem Schluss, dass dieselbe nur fünf, und nicht, wie manche Chemiker noch annehmen, sechs Hydroxyle enthält. Von diesen fünf Hydroxylen muss eines eine andere chemische Funktion haben, als die vier andern. Betrachtet man die Glucose als



so ist dieses eine Hydroxyl ohne Zweifel dasjenige der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und dieses Hydroxyl ist es auch, welches in den natürlichen Glucosiden andere Complexe mit der Glucose verketten¹⁾“.

Bedenkt man, dass H. Schiff mit einer anderen chemischen Funktion wohl nur eine Verschiedenheit gegen Oxydationsmittel gemeint haben kann, da nichts über eine Aetherificirungsverschiedenheit der primären und der secundären Carbinolgruppen des Traubenzuckers bekannt war, und ferner, dass die Synthese des Helicins in Betreff der angeregten Frage vor der Hand nichts beweist²⁾, so will es mir erscheinen, als ob die Schiff'sche Constitutionsformel einer weiteren Begründung bedürfe. Eine Hypothese über die Stellung des Salicylaldehydradicals im Helicin würde in der Erklärung der Eigenschaften des Glucosids eine gewisse Rechtfertigung finden. Die folgende Betrachtung scheint mir ein Fingerzeig zum besseren Verständniss der Stabilität des Helicins gegen Metallsalze. Die reducirende Eigenschaft des Traubenzuckers wird gewöhnlich allein der Anwesenheit einer Formylgruppe in demselben zugeschrieben. Diese Annahme ist eine willkürliche, da es viele organische Oxyverbindungen giebt, welche ein ähnliches Verhalten gegen Metallsalze zeigen, wie z. B. die Zuckersäure. Die Vorstellung liegt sogar nahe, dass der Formylgruppe des Traubenzuckers wegen des negativen Einflusses der fünf Hydroxylgruppen eine nicht unbedeutende Stabilität verliehen wird. Die Bildung der Tartronsäure bei der Einwirkung von alkalischer Kupferoxydlösung auf Traubenzucker, sowie die ziemlich glatte Bildung der Milchsäure bei der Einwirkung von Basen, deuten darauf hin, dass die der Oxydation zugänglichste Stelle des Traubenzuckers in einer der beiden in der Mitte liegenden secundären Carbinolgruppen liegt. Ersetzt man nun das am leichtesten angreifbare Wasserstoffatom dieser Carbinolgruppe durch ein gegen Metallsalze beständiges Radical, so ist die grössere Beständigkeit der neuen Verbindung dem Traubenzucker gegenüber leicht verständlich.

Eine ähnliche Betrachtung lässt sich anstellen zur Erklärung der Nichtreducirbarkeit des Rohrzuckers durch Metallsalze³⁾. In diesem

¹⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 156, 11.

²⁾ Amer. chem. Journ. I, 310.

³⁾ Amer. chem. Journ. I, 311.

Falle ist es eine Aetherbildung zwischen denjenigen Carbinolgruppen der Dextrose und Levulose, die am leichtesten oxydirbar sind, welche dem Rohrzucker seine Beständigkeit verleiht.

Buffalo, V. S. Amerika.

396. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 30. August; verlesen in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Demonstration der Gewichtsveränderung der Körper bei chemischen Processen.

Wenn es sich darum handelt zu zeigen, dass Körper durch Oxydation, Wasseraufnahme, Kohlensäureabsorption u. s. w. an Gewicht zugenommen haben oder durch Reduktion, Wasserverlust und dergl. leichter geworden sind, verwende ich ein Aräometer (Figur 1), bestehend aus einem Glaskörper *a* und einem 10 cm langen, 1 mm dicken Hals *b* aus Draht, an welchen ein Glasschälchen *c* befestigt ist. Ein auf dem Schälchen liegendes Platinblech *d* dient als Unterlage für die Substanz. Das Instrument ist so adjustirt, dass es, in Wasser gebracht, bei einer auf dem Platinblech befindlichen Belastung von 0.8—1 g so weit einsinkt, dass der Draht ein wenig ins Wasser taucht. In dieser Stellung ist das Aräometer so empfindlich, dass das Tiefersinken desselben schon bei einer Mehrbelastung von 0.02 g von grösserer Entfernung aus deutlich sichtbar ist.



Die Ausführung der Versuche mit dem Aräometer ist sehr einfach. Soll z. B. die Gewichtszunahme, die das Eisen bei seiner Oxydation erfährt, demonstriert werden, so wird das Instrument in einen fast bis zum Rande mit Wasser gefüllten Glaszylinder gebracht, auf das Schälchen des Platinblech gelegt und auf dieses so viel fein vertheiltes Eisen gegeben, dass der Draht ein wenig eintaucht. Sodann wird das Platinblech mit der darauf befindlichen Substanz vorsichtig weggenommen, mit Hülfe einer Pinzette über einer Flamme stark erhitzt und nach dem Erkalten wieder auf das Schälchen gelegt. Letzteres sinkt dann, wenn genügend erhitzt wurde, bis auf das Wasser hinab. Für Substanzen, welche in der Hitze Platin angreifen, dient als Unterlage eine sehr dünne Porzellanplatte. Zur Demonstration der Gewichtsabnahme bei der Reduktion wird so viel Metalloxyd auf die Platte gebracht, dass das Aräometer fast bis zum Schälchen einsinkt; nach der Reduktion steigt das Instrument um die ganze Drahtlänge in die Höhe.