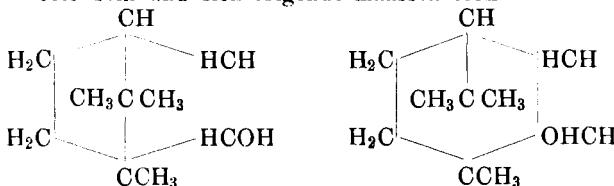


Deutung geben und nicht complicirte Umlagerungen annehmen, so tritt an die Stelle der secundären Alkoholgruppe die Ketogruppe. Zieht man weiter die ausserordentliche Aehnlichkeit der Derivate beider Borneole in Betracht und ausserdem die Thatsache, dass beide bei der Reduction aus Campher nebeneinander in wechselnder Menge¹⁾ entstehen, so müssen das Isoborneol und seine Derivate Raumisomere des Borneols sein und sich folgendermaassen formuliren lassen:



Abnorm erscheint nur das Verhalten der beiden Borneole gegen Phosphorpenoxyd; Isoborneol liefert damit glatt Camphen, während Borneol²⁾ unter Bildung andersartiger Producte zersetzt wird. Die beiden Bornylechloride verhalten sich dagegen bei der Salzsäureabspaltung gleich.

Bei den nahen Beziehungen des Pinens zum Camphen schien es uns angezeigt, auch die Einwirkung von Brom auf Pinenhydrochlorid zu studiren. Dasselbe wird jedoch bei obigen Bedingungen nicht angegriffen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

96. W. T. Lawrence: Ueber Verbindungen der Zucker mit dem Aethylen-, Trimethylen- und Benzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Februar.)

Nach der Beobachtung von Emil Fischer³⁾ verbinden sich die Aldosen unter dem Einfluss von concentrirter Salzsäure mit den einwertigen Mercapanen und liefern Producte, welche der Zusammensetzung nach den von Baumann entdeckten Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde entsprechen. Da nun nach Fasbender⁴⁾ die mehrwertigen Mercaptane mit den einfachen Aldehyden ebenso leicht reagiren, so durfte man erwarten, dass sie sich auch mit den Zuckern verbinden werden.

Die nachfolgenden Versuche, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer ausführte, haben diese Erwartung sowohl für das Aethylen- wie für das Trimethylen-Mercaptan bestätigt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1894, 15.

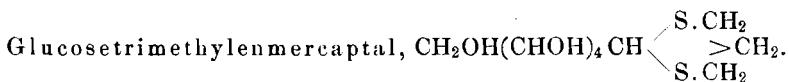
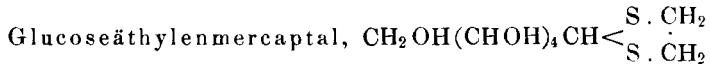
²⁾ Ann. d. Chem. 230, 239.

³⁾ Diese Berichte 27, 674.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 460.

Beide vereinigen sich mit den Aldosen in molekularem Verhältniss, unter Austritt von Wasser.

Die beiden Derivate des Traubenzuckers sind mithin folgendermassen zu formuliren:

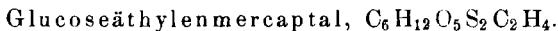


Diese Verbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Abkömmlingen der einwerthigen Mercaptane durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser und die grössere Beständigkeit gegenüber warmen Mineralsäuren.

Dem Traubenzucker ählich verhalten sich alle bisher geprüften Aldosen. Die Verbindungen der Galactose, Mannose, Arabinose und Rhamnose wurden krystallisiert erhalten, während die Xylose, gerade so wie beim Aethylmercaptan, ein amorphes Product lieferte.

Im Gegensatz zu den Aldosen scheint sich die Fructose mit den zweiwerthigen Mercaptanen ebenso wenig zu verbinden, wie mit den einwerthigen.

Im Anschluss an diese Versuche, habe ich auch noch das Benzylmercaptan als Repräsentant der aromatischen Mercaptane mit den Aldosen combiniert und dabei ebenfalls eine Reihe schön krystallisender Verbindungen gewonnen.



Löst man 20 g reinen gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur in der gleichen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1.19, fügt dann 11 g reines Aethylmercaptan zu und schüttelt die nicht mischbaren Flüssigkeiten anhaltend durch einander, so beginnt nach 10—20 Minuten die Krystallisation des Mercaptals.

Dasselbe wird nach einer Stunde auf der Pumpe möglichst stark abgesaugt, und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{S}_2$.

Procente: C 37.50, H 6.25, S 25.00.

Gef. » » 37.31, » 6.18, » 24.81.

Das Glucoseäthylenmercaptal krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, welche bitter schmecken, geruchlos sind, und bei 143° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich in ungefähr 3 Th. kochendem und 12 Th. Wasser von Zimmertemperatur. Aus der 10 prozentigen wässrigen Lösung scheidet es sich bei längerem

Stehen in schön krystallisirten Pyramiden aus. In kaltem Alkohol löst es sich recht schwer, von kochendem Alkohol verlangt es ungefähr 30 Th. zur Lösung. Ebenfalls sehr schwer löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Die für die Bestimmung des Drehungsvermögens benutzte 10.8-prozentige wässrige Lösung, welche in gelinder Wärme dargestellt und rasch auf 20° gekühlt wurde, besass das spec. Gew. 1.024, und drehte im 2 dem.-Rohr im Mittel 2.405° nach links. Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -10.81.$$

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode ergab, mit Wasser als Lösungsmittel, in einer 6.4 prozentigen Lösung als Molekulargewicht 245 (die Formel C₈H₁₆O₅S₂ verlangt 256).

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Glucoseäthylenmercaptal zum grössten Theil unter Bildung von stark riechenden Schwefelproducten.

Dagegen ist es auffallend beständig gegen warme, verdünnte Säuren. So wird es von 5 prozentiger Salzsäure selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur wenig angegriffen.

Leichter wird es durch Brom gespalten. Versetzt man die warme wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Brom, so macht sich der Geruch nach Aethylenmercaptan bemerkbar, und beim Verdampfen des Broms fällt ein bräunlich gefärbter amorpher Niederschlag aus; nur ein Mal wurde ein weisses Product erhalten, welches dem Schmelzpunkt und der Analyse nach, das von Fasbender¹⁾ beschriebene Diäthylentetrasulfid war. In der wässrigen Mutterlauge konnte Traubenzucker nachgewiesen werden.

Mannoseäthylenmercaptal, C₈H₁₂O₅ · C₂H₄S₂.

Entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verbindung. Für die Analyse wurde das farblose, krystallisirte, ganz geruchlose Präparat bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für C₈H₁₆O₅S₂.

Procente: C 37.50, H 6.25, S 25.00.

Gef. » » 37.42, » 6.32, » 25.01.

Das Mannoseäthylenmercaptal schmilzt bei 153—154° (uncorr.). Es ist etwas löslicher als das Glucosederivat und fällt aus einer 10 prozentigen wässrigen Lösung ebenfalls in Pyramiden aus.

Die Lösung, welche 4.89 pCt. der Substanz enthielt, und das spec. Gew. 1.018 besass, drehte bei 20° im 2 dem.-Rohr im Mittel 1.73° nach rechts.

¹⁾ Diese Berichte 20, 461.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +12.88.$$

Galactoseäthylenmercaptal, auf dieselbe Art dargestellt, krystallisiert nicht so leicht wie das vorhergehende aus Alkohol, und wurde meistens als Syrup erhalten; in Wasser ist es sehr löslich und schmilzt bei 149° (uncorr.).

Arabinoseäthylenmercaptal schmilzt bei 154° (uncorr.) und ist in kaltem Wasser noch löslicher als die Hexoseverbindungen; es verlangt davon nur 8 Theile.

Rhamnoseäthylenmercaptal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise dargestellt, und krystallisiert ganz farblos aus der braungefärbten Mischung von Zucker und Mercaptan. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$.

Procente: C 40.0, H 6.6, S 26.6.
Gef. » » 40.05, » 6.59, » 26.61.

Rhamnoseäthylenmercaptan krystallisiert aus Alkohol in feinen, geruchlosen, weissen Nadeln, die bei 169° (uncorr.) schmelzen. Es ist weniger löslich in Wasser; denn noch aus der 2 prozentigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in harten Pyramiden aus.

Xyloseäthylenmercaptan zeigte dieselbe Abneigung zur Krystallisation wie Xyloseäthyl- und -benzylmercaptal. Sonst war es den Derivaten der Glucose und Rhamnose durchaus ähnlich.

Glucosetrimethylenmercaptal, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6$.

Löst man 12g reinen, gepulverten Traubenzuckers in der gleichen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei Zimmertemperatur, fügt dann 6 g reines Trimethylenmercaptan zu und schüttelt die nicht mischbaren Flüssigkeiten anhaltend durch einander, so beginnt nach ungefähr 10 Minuten Krystallisation des Mercaptals, welches ebenso wie die Aethylenverbindung behandelt wurde. Die Ausbeute betrug 14 g.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$.

Procente: C 40.0, H 6.6, S 23.7.
Gef. » » 40.11, » 6.51, » 23.62.

Das Glucosetrimethylenmercaptal krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bitter schmecken und bei 130° schmelzen. Es löst sich in ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theilen kochenden und 9 Theilen Wassers von Zimmertemperatur. In kaltem Alkohol löst es sich recht schwer, von kochendem Alkohol verlangt es ungefähr 15 Theile. Beim Erwärmen löst es sich in kleiner Menge in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-schen Methode ergab, mit Wasser als Lösungsmittel, in einer 7.43 prozentigen Lösung als Molekulargewicht 258. (Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$ verlangt 270.)

Gegen Salzsäure zeigte es dasselbe Verhalten wie das Glucoseäthylenmercaptal.

Arabinosetrimethylenmercaptal, $C_5H_{10}O_4 \cdot S_2C_3H_6$.

Entsteht unter den gleichen Bedingungen, wie die vorige Verbindung. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}O_4S_2$.

Procente: C 40.00, H 6.6, S 26.6.

Gef. » » 39.78, » 6.79, » 26.48.

Das Mercaptal schmeckt bitter, ist geruchlos und krystallisiert in langen Nadeln, die bei 150° (uncorr.) schmelzen.

Galactosetrimethylenmercaptal und Xylosetrimethylenmercaptal, auf dieselbe Art dargestellt, zeigten keine Neigung zur Krystallisation und wurden stets als farblose Syrupe erhalten.

Glucosebenzylmercaptal, $C_8H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$.

Löst man 3 g reinen gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur in der gleichen Menge Salzsäure von spec. Gew. 1.19, fügt dann 3 g Benzylmercaptan zu und schüttelt anhaltend durch einander, so wird nach 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden das Mercaptan völlig gelöst und bald nachher erstarrt die Masse unter gelinder Erwärmung.

Das Mercaptal wurde nach einiger Zeit auf der Pumpe abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und scharf abgepresst. Die Ausbeute entsprach nahezu der Theorie. Das Mercaptal wurde zur Reinigung mehrmals aus heißem 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert und für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_5S_2$.

Procente: C 58.53, H 6.35, S 15.61.

Gef. » » 58.36, » 6.32, » 15.43.

Das Glucosebenzylmercaptal krystallisiert aus 50 prozentigem Alkohol in feinen, geruchlosen, weißen Nadeln, die etwas bitter schmecken und bei 133° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich in ungefähr 8 Theilen kochendem Alkohol und scheidet sich beim Kühlen bald wieder ab. Von kochendem Wasser verlangt es ungefähr 50 Theile zur Lösung. In Benzol und Ligroin fast unlöslich; dagegen löst es sich in kleinen Mengen in Chloroform und Aether.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung eines schwefelhaltigen Oeles. Von 5 prozentiger Salzsäure wird es bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade nur wenig angegriffen. Durch Brom wurde es leichter gespalten.

Galactosobenzylmercaptal, $C_8H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$.

Die Verbindung wurde in der gleichen Weise wie die vorherstehenden erhalten: nur ist die Reaction binnen 10 Minuten vollendet.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_5S_2$.

Procente: C 58.53, H 6.35, S 15.61.

Gef. » » 58.28, » 6.26, » 15.32.

Galactosebenzylmercaptal schmilzt bei 130° (uncorr.) und löst sich in 6 Theilen heissem Alkohol.

Rhamnosebenzylmercaptal, $CH_3 \cdot C_5H_9O_4 \cdot (SCH_2C_6H_5)_2$.

Wurde in gleicher Weise erhalten:

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}O_4S_2$.

Procente: C 60.91, H 6.6, S 16.24.

Gef. » » 61.01, » 6.54, » 16.18.

Rhamnosebenzylmercaptal schmilzt bei 125° . Es löst sich in 10 Theilen absoluten Alkohols; bei Zimmertemperatur scheidet die Lösung rhomboide Tafeln aus.

Arabinosebenzylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SCH_2C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{24}O_4S_2$.

Procente: C 60, H 6.32, S 16.84.

Gef. » » 60.12, » 6.25, » 16.74.

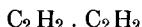
Es krystallisiert aus 50 prozentigem Alkohol in sehr schönen langen Nadeln, die bei 144° schmelzen. Es löst sich in 8 Theilen Alkohol.

Xylosebenzylmercaptal zeigte keine Neigung zur Krystallisation.

97. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber das Cyclopentadien im Steinkohlentheer, das Inden der Fettreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

In dem 23. Jahrgang dieser Berichte S. 3283 findet sich bei Besprechung der im Steinkohlentheer enthaltenen Substanzen auch ein dem Inden und Fluoren verwandter Kohlenwasserstoff von der Formel



erwähnt, den wir jedoch mit einem Fragezeichen versahen, weil wir annahmen, dass es bis dahin noch nicht gelungen sei, ihn in den niedrigst siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers nachzuweisen. Wir hatten damals eine schon 5 Jahr alte Arbeit von Roscoe übersehen, in welcher allerdings unter dem wenig durchsichtigen Titel »Notiz über die freiwillige Polymerisation flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen«¹⁾ ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_6 als wahrscheinliche Ursubstanz für den eingehend untersuchten Körper

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 348; auch Journ. of the chem. Soc. 47, 669.