

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_4(S C_2H_5)_2$ .

Procente: C 44.44, H 8.15.  
Gef.      »      » 44.04, » 8.21.

Das Isorhamnoseäthylmercaptal schmilzt bei 97—98° (corr.) und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen destillirt es in kleinerer Menge. Ein anderer Theil wird unter Verbreitung eines Geruchs nach gebratenen Zwiebeln zersetzt.

Im Wasser ist es viel leichter löslich als die Mercaptale der anderen Zucker, auch von Alkohol wird es leicht aufgenommen, dagegen verlangt es von warmem Aether fast 100 Th. zur Lösung. Noch schwerer wird es von Ligroin aufgenommen.

Ebenso wie die bekannten Methylpentosen wird die Isorhamnose durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in  $\delta$ -Methylfurfurol verwandelt. Der Versuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie bei der Chinovose<sup>1)</sup> und das entstandene Methylfurfurol durch die Orange-Färbung mit Anilinacetat und durch die intensive Grünfärbung mit Schwefelsäure nachgewiesen.

Endlich lässt sich die Isorhamnose nach dem gewöhnlichen Verfahren mit der Blausäure combiniren. Wahrscheinlich entstehen bei dieser Reaction 2 Carbonsäuren. Eine derselben bildete ein krystallisiertes Phenylhydrazid, welches in Wasser leicht, aber in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist und aus heissem Alkohol umkristallisiert werden kann. Zur näheren Untersuchung reichte leider unser Material nicht aus.

---

**359. L. Rügheimer: Versuche zur Darstellung optisch-activer  
*m*-Methyl-*p*-Oxybenzoësäure.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel).

(Eingegangen am 16. Juli.)

Vor etwa  $\frac{3}{4}$  Jahren berichtete V. Meyer<sup>2)</sup> über Versuche, welche bezweckten, die Metaoxybenzoësäure in optisch Isomere zu spalten. Ich war damals selbst bereits längere Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, ohne zu einem Resultat gelangt zu sein. Nunmehr glaube ich in der *m*-Methyl-*p*-Oxybenzoësäure ein einfaches Benzolderivat gefunden zu haben, das in optisch activer Form existiren kann. Die Säure war nach der Reimer-Tiemann'schen Methode aus *o*-Kresol dargestellt<sup>3)</sup>. Zum Spalten wurde das Cinchoninsalz

---

<sup>1)</sup> E. Fischer u. C. Liebermann, diese Berichte 26, 2420.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2797.      <sup>3)</sup> Schall, diese Berichte 12, 819.

in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt und die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der nunmehr nur schwach alkoholischen Flüssigkeit schied sich das Salz beim Erkalten ölig aus, krystallisierte aber bei längerem Stehen in Form kleiner Warzen. Die so erhaltene erste Krystallisation wurde in möglichst wenig Alkohol in der Wärme gelöst. Das Wiederausscheiden des Salzes erfolgte erst nach längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure. Es setzten sich am Boden des Gefäßes allmählich aus Tafeln bestehende Krystallsterne ab und später einzelne Tafeln. Außerdem bildeten sich aus kleineren Krystallen bestehende, etwas heller erscheinende Krystallwarzen. Jene Krystalle wurden durch Auslesen getrennt und zur Isolirung der Säure in heißer verdünnter Salzsäure gelöst. Der Lösung wurde die Säure nach dem Erkalten mit Aether entzogen und nach dem Verdunsten des letzteren aus Wasser umkrystallisiert. Zur Prüfung derselben auf optische Aktivität sollte das Ammoniaksalz benutzt werden. Die fast vollständig farblose, nur schwach röthlich gefärbte Säure gab indessen beim Uebergiessen mit Ammoniak eine so tief gelbroth gefärbte Lösung, dass dieselbe nur in ziemlich starker Verdünnung auf Aktivität geprüft werden konnte. Sie zeigte sehr schwache Linksdrehung. Leider zeigte auch die alsbald wieder durch Salzsäure abgeschiedene Säure eine weit stärkere Färbung als vor der Behandlung mit Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus Wasser konnte sie nicht wesentlich farbloser erhalten werden, so dass nunmehr auch für die optische Prüfung in alkoholischer Lösung nur noch eine ziemlich verdünnte Lösung in Anwendung kommen konnte. Eine solche zeigte im Mittel aus einer grossen Reihe von Versuchen eine Drehung von — 14 Minuten. Leider war demnach das für die Prüfung auf das Vorhandensein optischer Aktivität geeignete Material — um mehr als um einen qualitativen Nachweis konnte es sich bei diesen in kleinem Maassstabe angestellten Versuchen nicht handeln — zur Untersuchung in concentrirteren Lösungen und somit zur Erzielung eines sicheren Resultates ungeeignet geworden. Die von jener ersten Krystallisation aus alkoholischer Lösung getrennte Mutterlauge wurde daher im Vacuum über Schwefelsäure bis auf einen kleinen Rest eingedunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen über Schwefelsäure bildeten sich z. Th. wieder Krystalle, welche das Aussehen der oben beschriebenen besaßen. Die in der oben angegebenen Weise aus denselben abgeschiedene und aus Wasser umkrystallisierte Säure wurde in alkoholischer Lösung auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Eine Lösung von etwa  $1/2$  g zeigte in einem etwa 3 ccm fassenden Decimeterrohr eine Linksdrehung von 24 Minuten, im Mittel aus 16 Einzelbestimmungen, welche Hr. cand. chem. Hankel so freundlich war für mich auszuführen.

1969

Da hier das erste Benzolderivat vorliegen würde, dessen optische Aktivität auf den Bau des Benzolkerns zurückgeführt werden müsste, so mache ich bei der hohen theoretischen Bedeutung eines solchen Falles die obigen Angaben unter aller Reserve, mir eine Prüfung durch Versuche in grossem Maassstabe vorbehaltend. Ich möchte mir durch diese Veröffentlichung die ungestörte Weiterbearbeitung des Gegenstandes sichern, zumal eine solche Untersuchung naturgemäß sehr lange Zeit in Anspruch nimmt und dieselbe überdies demnächst eine längere Unterbrechung erfahren muss.

---

Berichtigung.

Jahrgang 29, Heft 3, S. 353, Z. 3—4 v. o. lies: »*Brassica Napus* var. *napo-brassica*« statt »*Brassica rapa* var. *rapifera*«.

---