

CH<sub>2</sub>-Gruppe zur Annahme saurer Eigenschaften, sodass auch sie fähig wird, bei Einwirkung von Aetzalkali ein Wasserstoffatom gegen Metall auszutauschen.

Die Reduction des Nitrokörpers durch andauerndes Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einer farblosen, in Nadeln kry stallisirenden Base. Dieselbe ist diazotirbar; der Diazokörper giebt mit  $\mu$ -Naphthol und Kalilauge ein blauviolettes, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz des entstandenen Azokörpers. Die prächtige blaue Farbe seiner wässrigen Lösung schlägt beim weiteren Zusatz von Lauge wie auch beim Zusatz von Essigsäure in ein schönes Roth um.

Techn.-chem. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu Berlin.  
August 1901.

485. A. Colley: Einige Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr über Derivate des Traubenzuckers.

[Eingegangen am 24. Juni 1901.]

Das hier unlängst eingetroffene Heft 6 dieser Berichte enthält eine Abhandlung der HHrn. Koenigs und Knorr "Über einige Derivate des Traubenzuckers"<sup>1)</sup>. Da ich mit diesen Substanzen schon längst arbeite, sei es mir erlaubt, den Angaben genannter Autoren auch meine Beobachtungen beizufügen. Einige der beschriebenen Derivate habe ich nämlich schon seit längerer Zeit erhalten, zum Theil auf etwas anderem Wege. Da ich aber meine Beobachtungen nicht rechtzeitig publicirt habe, so gehört die Entdeckung der genannten Körper selbstverständlich völlig den HHrn. Koenigs und Knorr und die Mittheilung meiner Beobachtungen über Acetobromhydrose z. B. würden als Wiederholung der Versuche der HHrn. Koenigs und Knorr anzusehen sein. Nur in einer Hinsicht bin ich, ungefähr in derselben Richtung, in welcher die HHrn. Koenigs und Knorr arbeiten, etwas weiter vorgerückt. Von der Acetochlorhydrose ausgehend, habe ich nämlich die beiden bekannten Pentacetylglucosen erhalten, die rechts- und die links-drehende, mit den Schmp. 131° und 112°. Bei meinen Arbeiten hatte ich die eigenthümlichen Reactionen der Acetochlorhydrose im Auge und deswegen keine Eile, über die nebenbei erhaltenen, neuen Körper zu berichten. Diese Untersuchungen hoffe ich in ein paar Monaten zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 957 [1901]; vgl. E. Fischer, F. Armstrong, Sitzungsber. d. Berliner Akademie, 1901, XIII, 316; Centralbl. 1901, I, 883.

publiciren, jetzt möchte ich nur einige Bemerkungen über die Acetobromhydrose und über die Umwandlung der Acetochlorhydrose in die beiden Pentacetylglucosen der schönen Arbeit der Hrn. Koenigs und Knorr beifügen.

Zur Bereitung der Acetobromhydrose benutzte ich reines Bromacetyl. Der Siedepunkt desselben ist in den Handbüchern zu  $81^{\circ}$  angegeben. Anderthalb Kilo Bromacetyl, von Merck bezogen, wurden fractionirt. Anfangs erhielt ich zwar eine ziemlich grosse Portion vom Sdp.  $79-83^{\circ}$ . Beim weiteren Fractioniren aber wurde sie immer kleiner bis endlich fast die ganze Menge Flüssigkeit in reines Bromacetyl mit dem Sdp.  $76^{\circ}$  (etwa 1200 g) und Essigsäureanhydrid zerfiel. Das Bromacetyl ist viel leichter rein zu erhalten als Chloracetyl und siedet sehr constant bei  $76^{\circ}$  (Thermometer von Baudin, calibrirt, mit constantem Nullpunkt (recuit), Quecksilber ganz im Dampf, Barom. 750 mm).

Ans Gründen, die ich in meiner Arbeit über Acetochlorhydrose anführen werde, habe ich die Reaction immer in zugeschmolzenen Gefässen durchgeführt. Bromacetyl reagirt so energisch auf trockne Dextrose, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Masse fast momentan rotschwarz wird, unter Ausscheidung von freiem Brom. Bei  $0^{\circ}$  hat man kaum die Zeit, das Gefäss zuzuschmelzen und an eine Drehvorrichtung anzuspannen. Aber auch bei sehr raschem Arbeiten bekommt man ein stark gefärbtes, freies Brom enthaltendes Product und die Ausbeute ist schlecht. Ganz regelmässig aber vollzieht sich die Reaction, wenn man die Temperatur nicht über  $-10^{\circ}$  steigen lässt. Zum Abkühlen gebraucht man eine Mischung von Schnee und Kochsalz, welche bei geeignetem Verhältniss leicht eine Temperatur von  $-20^{\circ}$  giebt. In dieser Mischung kühlte man das die Dextrose enthaltende Gefäss sowie das Bromacetyl ab, wobei man zweckmässig, um das Eindringen von feuchter Luft zu vermeiden, einen ziemlich raschen Strom trockner Luft durch das Gefäss streichen lässt. Dann giesst man das Bromacetyl zur Dextrose und schmilzt zu. Nun giebt man zur Kältemischung so viel Wasser, dass ein flüssiger Brei entsteht und spannt das zugeschmolzene Gefäss an eine Raabe'sche Turbine oder einen Luftmotor. Die Temperatur des Bades steigt sehr langsam und bleibt lange Zeit unterhalb  $-10^{\circ}$ . Die Reaction ist bei 10 g Dextrose in etwa 4 Stdn. vollendet, das Reactionsproduct ist hellgelb. Diese Färbung röhrt wahrscheinlich von einer kleinen Quantität freien Broms her, denn beim ersten Auswaschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung wird sie ganz farblos. In Bezug auf die Eigenschaften der Bromhydrose sind meine Beobachtungen nur über die Haltbarkeit derselben nicht mit denen der Hrn. Koenigs und Knorr in Einklang. Die Haltbarkeit der Bromhydrose ist derjenigen der Chlorhydrose ganz ähnlich; wenn man diese Körper vor atmo-

sphärischer Feuchtigkeit absolut schützt, so sind sie unbegrenzt haltbar. Ungefähr 15 g Bromhydrose in einer zugeschmolzenen Flasche stehen schon mehr als drei Jahre in meinem Laboratorium, ohne dass die Substanz sich im mindesten äusserlich geändert hätte, oder beim Anschmelzen der Spitze sich irgend ein Druck von innen zeigte.

Die Acetochlorhydrose reagirt in essigsaurer Lösung mit essigsauren Salzen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Geprüft wurden essigsaures Silber und essigsaures Baryum. Die Reaction ist der von den HHrn. Koenigs und Knorr mit Bromhydrose beschriebenen ganz ähnlich. Es bildet sich die Pentacetylglucosé von Franchimont mit dem Schmp. 131°. Ich versuchte, ob auch zweiwertige Säureradikale statt des Chlors in die Acetochlorhydrose eingeführt werden können. In die essigsaurer Lösung der Acetochlorhydrose wurde ein Ueberschuss von fein zerriebenem schwefelsaurem Silber geschüttet und die Mischung zwei Tage nach einander bei schwachem Erwärmen (bis etwa 50°), vor Licht geschützt und im beständigen Drehen am Luftmotor, sich selbst überlassen. Dann wurde vom Niederschlage abfiltrirt und dieser zuerst analysirt. Er enthielt ungefähr 80 pCt. des in der angewandten Chlorhydrose enthaltenen Chlors als Chlorsilber. Die Flüssigkeit wurde stark mit Aether verdünnt, mit Sodalösung ausgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Der erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt, aus Aether umkrystallisiert und bildete dann schneeweisse, seidenglanzende Nadelchen. Der Körper ist aber kein Schwefelsaurederivat der Dextrose, sondern nichts anderes als die antipode Pentacetylglucosé von Erbs und Koenigs.

Der Schmelzpunkt wurde sehr scharf zu 111.8° gefunden. Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.8775 g Subst.: 0.6827 g  $\text{CO}_2$ , 0.1896 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3085 g Subst.: 0.5567 g  $\text{CO}_2$ , 0.1579 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}_{11}$ . Ber. C 49.28, H 5.64,  
Gef. » 49.35, 49.21, » 5.58, 5.68.

Die Ausbeute, obgleich sehr befriedigend, ist doch weniger gut, als bei der Bildung der anderen Pentacetylglucosé, sodass es möglich erscheint, dass die Schwefelsäure theilweise auch an das Glucosemolekül sich anlagert, einen amorphen Körper bildend, vielleicht ist auch ein saures Silbersalz in Lösung existenzfähig, jedenfalls scheint die Schwefelsäure wenigstens zum Theil auch frei in der Flüssigkeit aufzutreten, denn einmal, als die Reactionsmasse nicht sogleich weiter verarbeitet wurde und eine Woche im Dunkeln gestanden hatte, war die Flüssigkeit ganz schwarz geworden.

Moskau, 19. Juni 1901. Laboratorium d. techn. Hochschule.