

Erhitzen mit etwa 5% methylalkoholischer Salzsäure hergestellt. Die Veresterung ist auch dann noch nicht quantitativ. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit konzentrierter Sodalösung kalt aufgenommen und der Ester sofort mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers destillierte der Rückstand bei 147—148° unter 10 mm Druck als beinahe farblose Flüssigkeit. Ein zweites Mal destilliert, erstarrt das Damascenin beim Kratzen sofort zu feinen Nadeln, die in dünner Schicht blaue Fluorescenz zeigen. Sie schmelzen bei 24—25° und besitzen den angenehmen Geruch des Mandarinenöls.

Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

α -

54. Emil Fischer: Darstellung der Aceto-bromglucose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Februar 1916.)

Die Acetobromglucose dient als Ausgangsmaterial für die Synthese vieler Glucoside und anderer Derivate der Glucose. Infolgedessen habe ich sie kiloweise in den letzten Jahren nötig gehabt.

Da die alte Darstellungsmethode von W. Königs und E. Knorr¹⁾, Behandlung von Traubenzucker mit Acetylchlorid, trotz der Verbesserung durch Moll²⁾ ziemlich kostspielig, unbequem und auch nicht ganz sicher ist, so war ich genötigt, ein besseres Verfahren auszuarbeiten. Es beruht auf der Verwandlung der Pentaacetylglucose durch Eisessig-Bromwasserstoff. Es ist für ähnliche Fälle z. B. die Bereitung der Acetobromlactose³⁾, Acetobromcellulose⁴⁾ und Acetojodglucose⁵⁾ bereits beschrieben. Da aber die Acetobromglucose der wichtigste Körper der ganzen Klasse ist, so scheint es mir nützlich, das Verfahren für ihre Bereitung auch in den Einzelheiten zu schildern.

Als Rohmaterial dient am bequemsten die β -Pentaacetylglucose. Für ihre Gewinnung⁶⁾ werden 200 g fein gepulverter, krystallisierter, wasserfreier Traubenzucker mit 100 g wasserfreiem fein zerriebenen Natriumacetat gemischt und in einem Kolben von 3 l mit 1000 g Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade unter häufigem Schütteln erhitzt, so daß nach etwa 30 Minuten eine

¹⁾ B. 34, 957 [1901].

²⁾ R. 21, 42.

³⁾ E. Fischer und H. Fischer, B. 43, 2530 [1910].

⁴⁾ E. Fischer und G. Zemplén, B. 43, 2537 [1910].

⁵⁾ E. Fischer, B. 43, 2535 [1910].

⁶⁾ W. Königs und E. Knorr, B. 34, 974 [1901].

klare Lösung entstanden ist. Man erwärmt noch weitere 2 Stunden auf dem Dampfbade und gießt dann die Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 4 l Eiwasser. Die hierbei ausfallende Krystallmasse wird möglichst sorgfältig zerstampft, nach einigen Stunden abgesaugt, von neuem mit Wasser verrieben und noch mehrere Stunden aufbewahrt, bis das Essigsäureanhydrid fast völlig zerstört ist. Schließlich wird wieder abgesaugt, scharf gepreßt und einmal aus etwa 1 l heißem 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene farblose Präparat schmilzt zwar noch etwas zu niedrig, ist aber für die weitere Verarbeitung genügend rein. Ausbeute 320 g oder 74% der Theorie.

X-

Zur Umwandlung in Acetobromglucose werden 150 g trockne fein gepulverte Pentaacetylglucose mit 300 g der käuflichen Eisessig-Bromwasserstofflösung, die bei 0° gesättigt ist, übergossen, durch kräftiges Schütteln gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man verdünnt dann mit 600 ccm Chloroform und gießt unter Rühren in 2 l Eiwasser. Die Chloroformschicht wird abgehoben, die wäßrige Lösung nochmals mit 150 ccm Chloroform ausgezogen und die vereinigte Chloroformlösung mit 1 l Wasser gewaschen.

Nachdem die abermals abgehobene Chloroformlösung durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium bis zur völligen Klärung getrocknet ist, wird sie unter verminderterem Druck stark eingeengt. Versetzt man diese konzentrierte Lösung allmählich mit Petroläther, so scheidet sich die Acetobromglucose in langen Nadeln ab. Sie wird scharf abgesaugt und mit 75 ccm Amylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst rasch gelöst. Beim raschen Erkalten krystallisieren jetzt ganz farblose Nadeln. Sie werden nach dem Abkühlen in Eis scharf abgesaugt, dann sorgfältig mit Petroläther angeschlemmt, wieder scharf abgesaugt und über Natronkalk im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Ausbeute 120 g oder 76% der Theorie.

Das reine Produkt ist monatelang haltbar, während das unreine ziemlich bald sich färbt und langsam eine weitgehende Zersetzung erfährt.

55. C. Mannich und W. Geilmann:

Über die Spaltung des Methylalkohols durch erhitztes Kupfer.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Univers. Göttingen.]

• (Eingegangen am 3. Februar 1916.)

In ihren bekannten Untersuchungen über die katalytische Spaltung von Alkoholen in Wasserstoff und Aldehyde haben Sabatier und Senderens¹⁾ festgestellt, daß Methylalkohol beim Leiten über erhitztes Kupfer in Formaldehyd und Wasserstoff zerlegt wird. Bei

¹⁾ C. r. 136, 921 [1903].