

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 Eiswasser. 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 Eiswasser. 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].

Versuchen, auf diese Reaktion ein Verfahren zum analytischen Nachweis des Methylalkohols zu gründen¹⁾), fiel uns auf, daß die Stärke der Formaldehyd-Reaktion nicht der jeweils abgespaltenen Wasserstoffmenge entsprach. Das gab Veranlassung, die Angaben von Sabatier und Senderens nachzuprüfen.

Die genannten Autoren geben über die katalytische Dehydrierung des Methylalkohols beim Überleiten über erhitztes Kupfer wörtlich an: »Méthanol. — Dès 200°, production nette de méthanal, sans aucune destruction. A 300°, 1/7 de l'aldehyde est détruit; à 400°, les 3/4 de l'aldehyde sont détruits«.

Diese Angaben erwecken den Eindruck, als ob in sehr reichlicher Menge Formaldehyd entsteht und auch im wesentlichen erhalten bleibt.

Wenn man Methylalkohol (1 ccm in 5 Minuten) über auf 240—260° erhitztes Kupfer leitet, so erhält man aus 1 ccm Alkohol 250—300 ccm Gas, bestehend aus Wasserstoff mit 10—12% Kohlenoxyd. Diesem Gehalt an Kohlenoxyd entspricht ein Zerfall von etwa 1/7 des primär gebildeten Formaldehyds in Kohlenoxyd und Wasserstoff. Soweit sind die Beobachtungen von Sabatier und Senderens richtig. Sie haben indessen übersehen, daß ein großer Teil des entstehenden Formaldehyds eine andere Veränderung erleidet; er geht nämlich durch einen Polymerisationsvorgang in Ameisensäure-methylester über:



Der Ameisensäure-methylester konnte aus dem Reaktionsprodukt rein herausdestilliert (Sdp. 33—34°) und durch seine Verseifungsprodukte gekennzeichnet werden. Der Zerfall des Methylalkohols durch erhitztes Kupfer verläuft mithin nicht so glatt, wie Sabatier und Senderens angenommen haben.

56. L. Rügheimer: Über die bei der Einwirkung primärer Amine auf 1,3-Diketone sich bildenden Körper. (Weitere Beiträge)²⁾.

(Eingegangen am 1. Februar 1916.)

Acetessigester und Benzylamin.

Vor längerer Zeit gelangte Möhlau³⁾ bei Versuchen über die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester zu dem interessanten Resultat, daß unter geeigneten Umständen zwei isomere Produkte durch Zusammentritt von je einem Molekül jener Körper unter Aus-

¹⁾ Über dieses Verfahren berichten wir demnächst im Arch. d. Pharm.

²⁾ Rügheimer und Ritter, B. 45, 1332 [1912]; Rügheimer, B. 47, 2759 [1914].

³⁾ Möhlau, B. 27, 3876 [1894].