

**141. Heinz Ohle und Gertrud Berend:**  
**Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,**  
**VIII.: Eine neue Mono-aceton-*l*-arabinose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Februar 1927.)

Während die *l*-Arabinose bei der Acetonierung mit Mineralsäuren als Katalysator bekanntlich eine Diacetonverbindung<sup>1)</sup> liefert, erhält man bei Verwendung von wasser-freiem Kupfersulfat als Katalysator diese Substanz nicht in nachweisbarer Menge, sondern an ihrer Stelle nur eine Mono-aceton-*l*-arabinose. Ihre auffälligste Eigenschaft besteht in dem Vermögen, Fehlingsche Lösung in der Wärme zu reduzieren. Sie stellt mithin einen neuen Typus von Aceton-Zuckern dar.

Aus dem Reduktionsvermögen dieser Mono-aceton-arabinose geht zweifellos hervor, daß die am Kohlenstoffatom 1 haftende OH-Gruppe nicht substituiert ist. Die danach in wäßriger Lösung zu erwartende Mutarotation konnte indessen nicht wahrgenommen werden. Eine Entscheidung darüber, ob eine  $\beta$ -Form oder ein Gleichgewichts-Gemisch vorliegt, läßt sich an Hand der spezif. Drehung von  $+129^\circ$  noch nicht treffen, da mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß die Mutarotation zu schnell abklingt, um zur Beobachtung zu gelangen.

Über die Konstitution dieser interessanten Verbindung können wir leider noch keine definitive Aussage machen, da wir bisher nur so geringe Substanzmengen in Händen gehabt haben, daß sie gerade zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Feststellung der Drehung ausreichten. Wir werden den Konstitutionsbeweis in Angriff nehmen, sobald wir einen Weg gefunden haben, der die neue Verbindung leichter zugänglich macht.

An diese Entdeckung lassen sich theoretische Erörterungen von weittragender Bedeutung anknüpfen, doch seien diese so lange zurückgestellt, bis die Konstitution der beiden Aceton-arabinosen unabhängig von Analogieschlüssen, die in der Zucker-Chemie nur zu leicht in die Irre führen, festgestellt ist.

**Beschreibung der Versuche.**

1 g *l*-Arabinose wurden mit 1 l Aceton und 50 g  $\text{CuSO}_4$  8 Tage auf der Maschine geschüttelt. Der beim Eindampfen der Aceton-Lösung zurückbleibende, stark reduzierende Sirup löste sich fast völlig in Äther. Die geringe Trübung wurde durch Schütteln mit Tierkohle beseitigt. Diese geklärte Lösung blieb auf Zusatz von Benzin zunächst unverändert. Am nächsten Morgen war sie ganz von einer strahligen, aus feinen, asbestartigen, langen Nadeln bestehenden Krystallmasse erfüllt. Das abgesaugte Produkt wog ca. 0.2 g, war aber noch mit Spuren eines bräunlichen Sirups verunreinigt und schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei  $75^\circ$ . Durch nochmaliges Umkrystallisieren in der gleichen Weise konnte der Schmelzpunkt nur auf  $76-77^\circ$  erhöht werden, weil sich die Verunreinigungen zum Teil wieder mit ausgeschieden hatten. Sie konnten jedoch mit Toluol herausgewaschen werden. Dann blieb der Schmelzpunkt bei  $80^\circ$  konstant.

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 28, 1163 [1895].

Die Wiederholung dieses Versuchs mit den 5-fachen Mengen führte zu dem gleichen Ergebnis.

Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine Mono-aceton-arabinose +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O passen. Die gepulverte Substanz wurde daher bei 70° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, wobei sie an Gewicht verlor und sich in kleine, derbe Nadelchen verwandelte, die nunmehr bei 103° zu sintern begannen und bei 110° klar geschmolzen waren. Bei der Verbrennung ergaben sich auf die wasser-freie Mono-aceton-arabinose stimmende Werte.

I. 3.581 mg Sbst.: 6.325 mg CO<sub>2</sub>, 2.44 mg H<sub>2</sub>O. — II. 4.725 mg Sbst.: 8.755 mg CO<sub>2</sub>, 3.15 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (199.1). Ber. C 48.22, H 7.58. — C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (190.1). Ber. C 50.50, H 7.42. Gef. I. C 48.2, H 7.83; II. C 50.53, H 7.46.

(I für das luft-trockne, II für das wasser-freie Präparat.)

$[\alpha]_D^{20} = +128.8^{\circ}$  (Wasser, c = 0.932). Für I.

#### 142. E. Berl und A. Kullmann: Über Schmelzpunkts-Bestimmungen.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Chemisch reine Substanzen haben, von gewissen Ausnahmen abgesehen, genau definierte Schmelzpunkte. Deren Ermittlung ist für die Feststellung der Reinheit des untersuchten Stoffes von großer Bedeutung. Die Bestimmung dieser Naturkonstante wird aber zur Zeit noch mit wenig befriedigender Genauigkeit vorgenommen. Tatsächlich erweisen die in der Literatur angegebenen Werte für Schmelzpunkte recht erhebliche Differenzen, die vielfach nicht so sehr auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen als vielmehr auf die angewandten Methoden zur Schmelzpunkts-Bestimmung zurückzuführen sind.

Eine erhebliche Zahl von Apparaten-Konstruktionen verwendet als Heizbäder durchsichtige, helle Flüssigkeiten, vornehmlich Schwefelsäure, in durchsichtigen Glas- oder Quarzglas-Apparaten. Die Gefahr, welche dem Experimentator beim Springen solcher, auf höhere Temperaturen erhitzter Apparate droht, ist nicht unerheblich. Deshalb sind alle diejenigen Konstruktionen zu begrüßen, welche ohne erhitzte Flüssigkeiten die Ermittlung der Schmelzpunkte gestatten, besonders dann, wenn sie neben der gefahrlosen Handhabung noch den Vorzug höherer Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen können.

Einer der am meisten in chemischen Instituten verbreiteten Schmelzpunkts-Apparate ist jener von Johannes Thiele<sup>1)</sup>. Die folgend beschriebene, genauere Untersuchung zeigt aber, daß dieser Apparat weit davon entfernt ist, als idealer Schmelzpunkts-Bestimmungsapparat angesprochen zu werden. Diese Schwefelsäure-Apparate von Thiele, welche in Glas und in durchsichtigem Quarzglas angefertigt werden, sind nicht normalisiert. Jeder Apparat gibt durch die Einwirkung anderer Strömungs- und Erwärmungs-

<sup>1)</sup> B. 40, 996 [1907].