

ihrer Empfindlichkeit — das sog. „Tot pressen“ — die Grenzladung von anfangs 0,20 bis zu etwa dem gleichen Betrag von 0,27 g, bis zu welchem die feinen Produkte infolge Druckerhöhung in der Grenzzahl zurückgingen. Die weitere Druckerhöhung von 1000 auf 2000 kg/cm² ist alsdann hier ohne Einfluß, so daß dabei zwei entgegengesetzte Einflüsse — Dichte-Vergrößerung und Empfindlichkeits-Verringerung — sich gegenseitig aufheben. Geringe Ladedichte aber wie geringe Empfindlichkeit gegen Initiierung bewirken durch Verringerung der bei Knallquecksilber ohnehin geringen Anfangsgeschwindigkeit — und damit der Anfangsbriß — eine Steigerung der Grenzladung.

Die besondere Initiierung des Knallquecksilbers durch eine sehr geringe Auflage von z. B. Bleiazid mit großer Anfangsgeschwindigkeit — es genügt 0,5 mg Bleiazid dazu —, bringt es über diese große „Anlaufstrecke“ seiner Wirkung hinweg zu seiner eigentlichen Brisanz und Initialwirkung, die diejenige des Bleiazids dann erreicht und sogar noch ein wenig übersteigt²⁴⁾. Es genügen daher bei dieser Initiierung durch 0,5 mg Bleiazid ohne Rücksicht auf Kristallgröße und Herkunft — ob technisches oder irgendwie umkristallisiertes — in jedem Falle nur 8 oder 9 cg Knallquecksilber als Grenzladung auf Trotyl statt 20—120 cg, die sonst je nach Kristallgröße und Ladedichte erforderlich sind.

Zusammenfassung.

1. Helle oder weiße Produkte der technischen Knallquecksilbergewinnung enthalten ebenso wie gewöhnliches braunes nur 98—99%iges Knallquecksilber, ebenso das mit Paraldehyd statt Alkohol entstehende glänzend weiße Fulminat.

2. Als Ursache der fehlenden 1—2% wird eingeschlossene Mutterlauge wahrscheinlich gemacht. Kristall-

²⁴⁾ L. Wöhler, ebenda 24, 2095 [1911].

wasser enthält Knallquecksilber in Übereinstimmung mit den Versuchen von Kast und Selle nicht. Das aus Wasser umkristallisierte ist rein und formgleich mit dem technischen Produkt.

3. Die Ursache der braunen Färbung des technischen Produktes ist nicht physikalischer Natur, sondern eine geringe Verharzung der Knallsäure durch Polymerisation analog der sehr ähnlichen Blausäure. Die graue Färbung ist durch reduziertes Quecksilber bedingt, das auch beim Lagern in Spuren entsteht. Kleine Mengen basischen Mercuronitrats, das zur Metallbildung sich umlagern kann, lassen sich im technischen Produkt nachweisen.

4. Durch Umkristallisation aus Salpetersäure, Ammoniak oder Wasser läßt sich 99,8%iges Knallquecksilber erhalten.

5. Das aus Cyankalilösung umkristallisierte Produkt enthält bis zu 6% Mercurcyanid, wohl durch ähnliches Kristallgitter bedingt, wie nach Grimm mitgerissenes Permanganat im gefällten Bariumsulfat aufweist.

6. Die Grenzladung des technischen Knallquecksilbers — für die Initiierung von Trotyl etwa 24 cg — wächst auf mehr als 100 cg mit fallender Kristallgröße auf einer Kurve ähnlich einer hyperbolischen, ohne Rücksicht auf die Art der Entstehung der Kristalle.

7. Durch steigenden Druck verringert sich diese Grenzladung der kleinen Kristalle wieder, erhöht sich zugleich die der größeren Kristalle bis zu etwa dem gleichen Betrage von 27 cg.

8. Durch Aufladung von 0,05 cg Bleiazid vermindert sich die Grenzladung gleichmäßig für alle Produkte und Drucke auf 8—9 cg, woraus sich als Ursache der höheren Grenzladung die geringe Anfangsgeschwindigkeit des Knallquecksilbers ergibt, die sich sowohl durch geringe Ladedichte der kleinen Kristalle wie durch Phlegmatisierung bei hohem Druck noch verringert.

[A. 153.]

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928. II.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1929.)

Fortsetzung aus Heft 2, S. 50.

B. Spezieller Teil.

I. Aliphatische Reihe.

4. Oxy-Oxo-Verbindungen (Zuckergruppe): b) Disaccharide. Saccharose. Maltose. Isomaltose. Lactose. Cellobiose. Melibiose. Gentiose. Andere Disaccharide.

b) Disaccharide.

Allgemeines.

F. Michel und Mitarbeiter¹⁴⁷⁾ berichten über ein Verfahren zur Bestimmung der α - oder β -Konfiguration von Disacchariden. Es besteht darin, daß aus dem Mengenverhältnis der bei der Disaccharidspaltung mit methylalkoholischer Salzsäure aus der glykosidischen Hexosegruppe entstehenden α - und β -Glykoside auf die α - und β -Konfiguration geschlossen wird. Zur Vermeidung einer Brückenverschiebung bei der Spaltung werden die Octamethyläther angewendet. — Einen Bericht über die Fortschritte der Rübenzuckerindustrie hat O. Spengler in dieser Zeitschrift¹⁴⁸⁾ gegeben. —

Saccharose.

Aus dem Übergang von Tetramethyl- γ -fructose in ω -Methoxy-5-methylfurfurol geht nach W. N. Haworth

und Mitarbeitern¹⁴⁹⁾ die furioide Struktur der γ -Fructose hervor; diese Struktur wird ferner durch den oxydativen Abbau der Tetramethyl- γ -fructose zu Trimethyl-2-keto-glykonsäure, die wiederum zu Oxy-dimethoxybuttersäure oxydierbar ist, bestätigt. Daraus folgt für den Rohrzucker die unter Abschnitt „Fructose“ angegebene Struktur. — A. Pictet und H. Vogel¹⁵⁰⁾ gelingt die Isolierung von drei neuen Modifikationen der Saccharose, die mit B, C, D bezeichnet werden. Saccharose läßt sich aus γ -Fructosetetracetat und Glykose-tetracetat aufbauen. —

Maltose.

Aus α - und β -Glykose entsteht nach A. Pictet und H. Vogel¹⁵¹⁾ durch Erhitzen Maltose. — J. C. Irvine

¹⁴⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1513 ff, 2308; Chem. Ztrbl. 27, II, 2279, 2445.

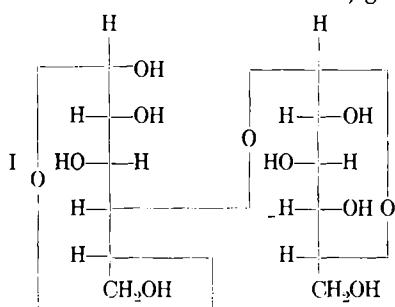
¹⁴⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 186, 724; Chem. Ztrbl. 28, I, 1391, 2247.

¹⁴⁹⁾ Helv. chim. Acta 10, 588; 11, 215; Chem. Ztrbl. 27, II, 2447; 28, I, 1391.

¹⁵⁰⁾ LIEBIGS Ann. 466, 115; Chem. Ztrbl. 29, I, 227.

¹⁵¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 194.

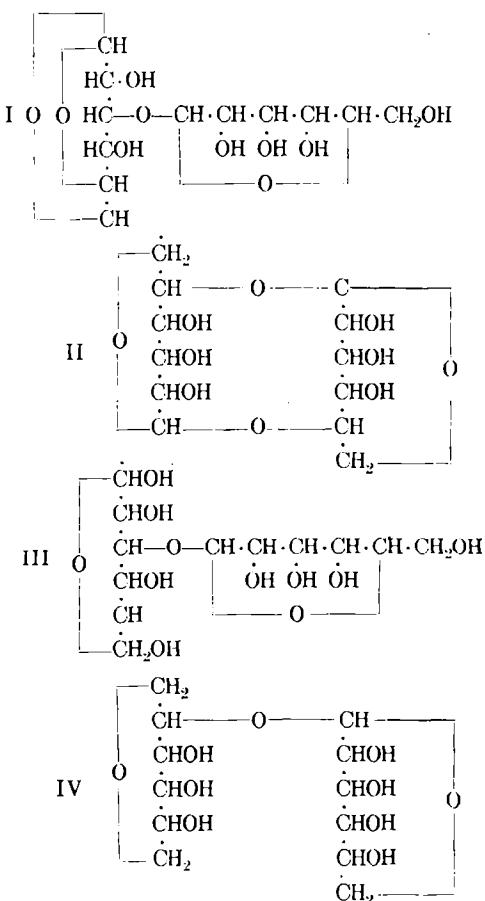
und J. M. A. Black¹⁵²⁾ folgern aus ihren Arbeiten die später von Haworth akzeptierte Formel für Maltose I. — W. N. Haworth und Mitarbeiter¹⁵³⁾ glückt der Nach-



weis, daß in der Maltose eine 1,4'-Verkettung der beiden Zucker vorliegen muß, gemäß Formel I. — Diese Formulierung kann G. Zemplén¹⁵⁴⁾ auf Grund eigener Abbaustudien an Maltose bekräftigen, die über das Octaacetylmaltohionsäurenitril zu d-Glyko-d-arabinose und in derselben Weise zu d-Glyko-d-erythrose führen. —

Isomaltose.

Aus der Bildung von Isomaltose aus Glykose mit Salzsäure und aus den Ergebnissen der Hydrolyse von Dilävoglykosan schließen A. Pictet und Mitarbeiter¹⁵⁵⁾ auf Formel I oder II für Dilävoglykosan und III oder IV für Isomaltose.



Das von Pictet und Roß¹⁵⁶⁾ durch Polymerisation von Lävoglykosan dargestellte Dilävogluconosan, $(C_6H_{10}O_5)_2$, ist ein Anhydrid der i-Maltose. —

¹⁵²⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 862; Chem. Ztrbl. 26, II, 385.

¹⁵³⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 876, 3094; Chem. Ztrbl. 27, I, 386, 1289.

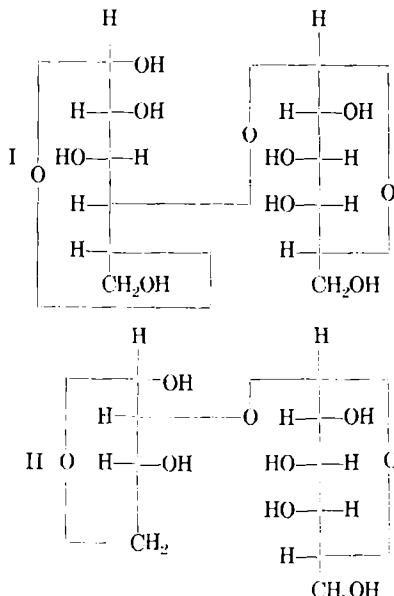
¹⁵⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1555; Chem. Ztrbl. 27, II, 814.

¹⁵⁵⁾ Helv. chim. Acta 9, 612; Chem. Ztrbl. 26, II, 1131.

¹⁵⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 181, 1035; Chem. Ztrbl. 26, I, 2193; Compt. rend. Acad. Sciences 174, 1113; Chem. Ztrbl. 22, III, 346.

Lactose.

Aus der hydrolytischen Spaltung des Octamethylactobionsäuremethylesters in 2,3,4,6-Tetramethylgalaktose und 2,3,4,6-Tetramethyl- γ -glykonolacton leiten W. N. Haworth und Mitarbeiter¹⁵⁷⁾ für die Lactose Formel I ab. Zu derselben Ansicht kommt G. Zemplén¹⁵⁸⁾ im Ver-



lauf seiner systematischen Abbauversuche an Milchzucker mit Hydroxylamin über die Nitrile zu II. — Über den Strukturbeweis für die Lactose von P. A. Levene vergleiche unter Cellobiose. — Lactose läßt sich nach A. Pictet und H. Vogel¹⁵⁹⁾ durch Erhitzen von α -Glykose und β -Galaktose mit $ZnCl_2$ unter Vakuum gewinnen. —

Cellobiose.

Aus der Lactonbildung der Cellobionsäure und ihrer Abbausäure, der Glykoarabonsäure, versuchen P. A. Levene und Mitarbeiter¹⁶⁰⁾ die Struktur der Cellobiose abzuleiten. Die Monocarbonsäuren der Monosaccharide geben 1,4- und 1,5-Lactone, deren Bildungsgeschwindigkeit sehr verschieden ist und in der Mutarotation zum Ausdruck kommt. Die Struktur der Disaccharide ist daher bestimmt durch die Mutarotation der Bionsäure und durch die Mutarotation der um ein C-Atom ärmeren Bionsäure. Aus der Betrachtung der fünf verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten beider Glykosen und den Möglichkeiten zur 1,4- oder 1,5-Lactonbildung ergibt sich, daß die Cellobiose eine 4-Glykosidoglykose ist. — Auf dieselbe Weise wird die Struktur der Lactose und der Melibiose ermittelt¹⁶¹⁾. Beide Disaccharide haben die Bindungsstelle beim C-Atom 4. Aus der großen Hydrolysegeschwindigkeit der Lacto- und der Maltobionsäure wird auf die 1,5-Lactonatur dieser Säuren geschlossen. — Auf Grund der Spaltung des Methylesters der Octamethylcellobionsäure, die zu Tetramethylglykose und 2,3,5,6-Tetramethylglykonsäure führt, erteilen W. N. Haworth und Mitarbeiter¹⁶²⁾ der Cellobiose dieselbe Konstitution wie der Maltose. Cellobiose und

¹⁵⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 544; Chem. Ztrbl. 27, I, 2818.

¹⁵⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2402; Chem. Ztrbl. 27, I, 67.

¹⁵⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 184, 1512; 185, 332; Chem. Ztrbl. 27, II, 915, 1686.

¹⁶⁰⁾ Journ. biol. Chemistry 77, 671; Chem. Ztrbl. 28, II, 542.

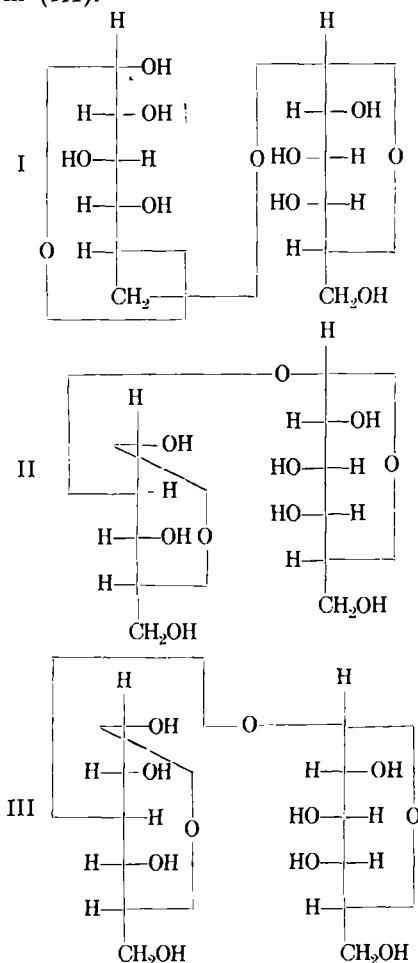
¹⁶¹⁾ Journ. biol. Chemistry 71, 471; 75, 315; Chem. Ztrbl. 28, II, 747.

¹⁶²⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2809, 3146; Chem. Ztrbl. 28, I, 799, 1390.

Maltose unterscheiden sich nur durch die Konfiguration des Kohlenstoffatoms I der Glykosidhälfte. Maltose ist als Glykose- α -glykosid aufzufassen, Cellobiose als Glykose- β -glykosid. Diese Auffassung wird gefestigt durch die Resultate des Cellobioseabbaus von Zemplén¹⁶³⁾, der von Octacetylcellobionsäurenitril ausgeht und den Abbau in bekannter Weise bis zur entsprechenden Erythrose fortsetzt. Da diese nicht mehr zur Osazonbildung befähigt ist, folgt für die Cellobiose die angegebene Konstitution. — Über Isocellobiose hat H. Ost in dieser Zeitschrift¹⁶⁴⁾ berichtet. —

Melibiose.

W. N. Haworth und Mitarbeiter¹⁶⁵⁾ folgern aus der Tatsache, daß die bei der Hydrolyse des Methylesters der Octamethylmelibionsäure neben 2,3,4,6-Tetramethylgalactose entstehende 2,3,4,5-Tetramethylglykonsäure zur Lactonbildung nicht befähigt ist, Verknüpfung an der Hydroxylgruppe 6 der Galaktose gemäß I. G. Zemplén¹⁶⁶⁾ dagegen baut Melibiose zu d-Galaktosido-d-arabinose ab, der wegen ihres Unvermögens zur Osazonbildung die Struktur II zukommen muß. Demzufolge muß Melibiose selbst eine 1-d-Galaktosido-3-d-Glykose sein (III).



B. Helferich und Mitarbeiter¹⁶⁷⁾ erhalten aus Acetobromgalaktose und 1,2,3,4-Tetracetyl-d-glykose das Octacetat der Melibiose. — Erhitzen eines Gemisches von Diglykosan und Digalaktosan ergibt nach A. Pictet und H. Vogel¹⁶⁸⁾ ebenfalls Melibiose.

¹⁶³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1254; Chem. Ztrbl. 26, II, 556.

¹⁶⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1117.

¹⁶⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 3146; Chem. Ztrbl. 28, I, 1390.

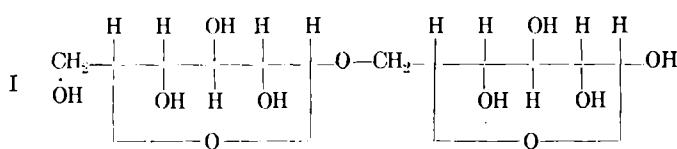
¹⁶⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 923; Chem. Ztrbl. 27, I, 2725.

¹⁶⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1825; Chem. Ztrbl. 28, II, 2127.

¹⁶⁸⁾ Helv. chim. Acta 9, 806; Chem. Ztrbl. 27, I, 68.

Gentiobiose.

B. Helferich und Mitarbeiter¹⁶⁹⁾ können beweisen, daß das früher beschriebene Disaccharidglykosid das vermutete α -Methylgentiobiosid ist. Die Synthese der Gentiobiose I selbst läßt sich auf entsprechende



Weise aus Tetracetylfluorglykose über das d-Glykosylfluorid durchführen. — Das 6'-Bromhydrin der Gentiobiose stellen Helferich und Mitarbeiter¹⁷⁰⁾ durch Kuppelung der 1,2,3,4- β -Tetracetyl-d-glykose mit Acetodibromglykose und folgender Verseifung dar. — Bei der Acetylierung von Fischer'scher i-Maltose kann A. Pictet¹⁷¹⁾ als Nebenprodukt das β -Octacetat der Gentiobiose isolieren.

Turanose.

Vgl. das Kapitel Trisaccharide, Melezitose.

A n d e r e D i s a c c a r i d e.

Durch Kondensation von 1,2,3,4- β -Tetracetyl-d-glykose mit Acetobromarabinose erhalten B. Helferich und Mitarbeiter¹⁷²⁾ das β -Acetat einer β -Arabinosidoglykose, das bei der Verseifung die α -Form der 6- β -l-Arabinosido-d-glykose liefert, die mit der Vicianose identisch ist. — Ferner gelingt die Darstellung der β - β -d-Galaktosido-d-glykose, die mit Melibiose nicht identisch ist, woraus geschlossen wird, daß das 6-OH der Glykose nicht an der Disaccharidbindung beteiligt sein kann. — H. H. Schlubach und Mitarbeiter¹⁷³⁾ erhalten durch Kondensation von geschmolzener Tetracetylglykose mit Chlorzink und Methylierung des Reaktionsgutes Octamethyl-i-trehalose. — Die Galaktosidoglykose von E. Fischer und E. F. Armstrong ist nicht identisch mit Melibiose, auch nicht mit Lactose. Das Octamethyldebravat liefert bei der Hydrolyse 2,3,4,6-Tetramethylgalactose und eine sirupöse Trimethylglykose, die weder mit 2,3,6- noch mit 2,3,5-Trimethylglykose übereinstimmt. Bei Versuchen zur Gewinnung von Revertose erhält H. Pringsheim¹⁷⁴⁾ Gentiobiose. Der Hefeextrakt spaltet den Zucker wieder in Glykose. Die neue Gentiobiase ist daher von der Amygdalase, die Gentiobiose nicht spaltet, verschieden. Revertose scheint mit Isomaltose identisch zu sein. — C. S. Hudson und A. Kunz¹⁷⁵⁾ beobachten, daß bei der Darstellung von Acetochlorlactose nach Skraup und Kremann bei Verwendung von AlCl_3 Chlorheptacetyl-neolactose entsteht, die je nach Bedingungen bei weiterer Acetylierung α - bzw. β -Octacetylneolactose liefert. Die Verseifung ergibt Neolactose, die eine d-Galaktosido-d-altrose ist. Cellobiose verhält sich gegenüber AlCl_3 ebenso, es entsteht ein neues Disaccharid.

¹⁶⁹⁾ LIEBIGS Ann. 447, 19; Chem. Ztrbl. 26, I, 2192; LIEBIGS Ann. 447, 27; Chem. Ztrbl. 26, I, 2324.

¹⁷⁰⁾ LIEBIGS Ann. 465, 166; Chem. Ztrbl. 28, II, 1549; Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1640; Chem. Ztrbl. 28, II, 2126.

¹⁷¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 181, 1035; Chem. Ztrbl. 26, I, 2193.

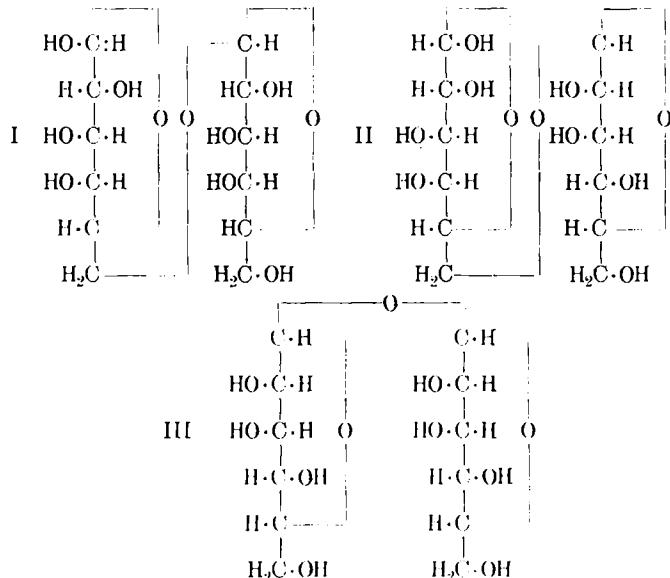
¹⁷²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1825; 59, 2655; Chem. Ztrbl. 28, II, 2127; 27, I, 1290.

¹⁷³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2102; 58, 1178; Chem. Ztrbl. 26, II, 2559; 25, II, 1951 ff.

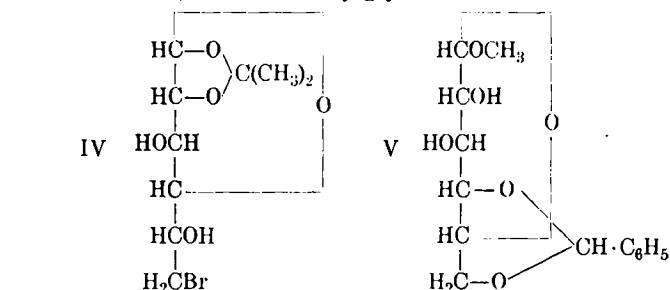
¹⁷⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1983; Chem. Ztrbl. 26, II, 2560.

¹⁷⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1478, 2002, 2435; Chem. Ztrbl. 26, II, 2414 ff.

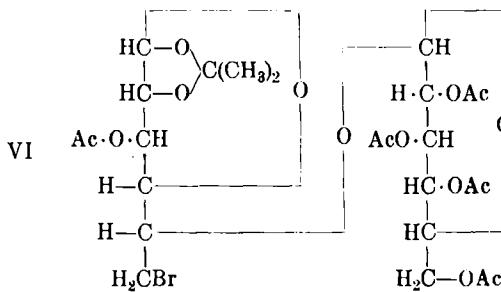
Celtrobiose. — K. Freudenberg und Mitarbeiter¹⁷⁶⁾ stellen mit Hilfe der Acetonverbindungen der Galaktose und Mannose sowie der geeigneten Acetohalogenzucker als 2. Komponente folgende Disaccharide dar: Galaktosido- β -6-galaktose- β I, Mannosido-6-galaktose- α II und Mannosido-1-mannose III.



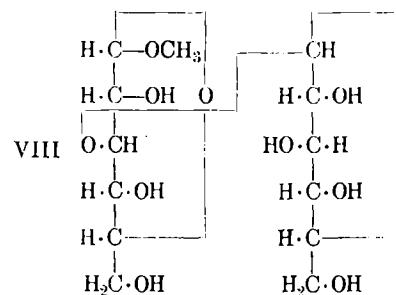
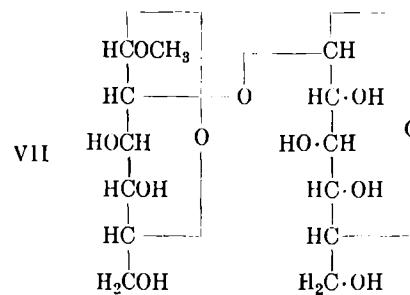
Ferner gelingt die Darstellung von Disacchariden, bei denen das glykosidisch gebundene Zuckermoleköl an einer der sek. Carbinolgruppen angreift. Als Ausgangsstoffe dafür dienen 1,2-Monoacetonglykose-6-Bromhydrin IV und das 5,6-Benzalmethylglykosid V.



¹⁷⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1735—1760; Chem. Ztrbl. 28, II, 2120; Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 232 ff.; Chem. Ztrbl. 27, I, 1670 ff.



V läßt sich mit Acetobromglykose zu einem Tetracetyl-glykosido-monoacetonglykose-6-bromhydrin kondensieren, das ein kristallisiertes Tetracetyl-glykosido-monoacetyl-glykose-6-bromhydrin VI liefert.



Aus V wird mit Acetobromglykose das Tetracetyl-glykosidobenzal- α -methylglykosid erhalten, das zunächst zum Glykosidobenzal- α -methylglykosid und dann zum Glykosido- α -methylglykosid (VII oder VIII) gespalten wird.

(Fortsetzung folgt.)

VERSAMMLUNGSBERICHTE

9. Kongress der Société de Chimie industrielle.

Barcelona, 13. bis 19. Oktober 1929.

In Gegenwart des spanischen Arbeitsministers Eduardo Aunós, wurde der Kongreß in der neuen Technischen Hochschule von Barcelona eröffnet.

Prof. Dr. H. E. Armstrong, London: „Die Molekularstruktur; Farbe und Leben.“ — Prof. Dr. Hackspill, Strasbourg: „Über die Industrie der künstlichen Düngemittel in Frankreich.“ — Prof. Gregorio-Rocasolano, Zaragoza: „Physikalische Chemie und Biochemie und ihre Anwendung zur Untersuchung der Böden.“ —

Prof. P. Sabatier, Toulouse: „Die Katalyse in der modernen Chemie.“

Nach Ansicht des Vortr. kann man die meisten katalytischen Reaktionen erklären durch die Annahme eines Zwischenproduktes, das rasch entsteht und sich ebenso rasch wieder zerstellt. Diese Erklärung hat den Vorteil, daß sie sich sowohl auf homogene katalytische Systeme, wie auf Hydrierung durch Diastase, als auch auf heterogene Systeme anwenden läßt. Bei manchen Reaktionen ist die Natur des entstandenen Zwischenproduktes leicht zu erklären, so bei der direkten Chlorierung organischer Produkte, bei der Herstellung von

Aceton aus Essigsäure. Sehr häufig ist das Zwischenprodukt instabil und man kann seine Existenz nur durch Reduktion annehmen. In vielen Fällen reagiert der Katalysator in ganz gleicher Weise ohne Rücksicht auf seinen physikalischen Zustand. So z. B. zerfällt Acetylen sehr leicht in Gegenwart von Nickel und Kobalt als Katalysatoren, und die Reaktion tritt in gleicher Weise ein, wenn man die Metalle durch Dämpfe ersetzt. Z. B. kann Quecksilber genau so wirken wie fein verteiltes Nickel. Die direkte Hydrierung organischer Produkte kann erzielt werden mit fein verteilten Metallen als Katalysatoren, z. B. bei den Kohlenwasserstoffen oder auch indem man den Wasserstoff auf den flüssigen Zustand oder in Gegenwart kolloidalen Metallösungen einwirken läßt. Bei der Gärung ist die Wirkung des Katalysators proportional dem Gewicht der Diastase, im flüssigen Zustand ist die Wirkung proportional der Oberfläche der Flüssigkeit. In vielen Fällen der Katalyse hat man eine spezifische Aktivität der Katalysatoren anzunehmen, in anderen Fällen wieder nicht. Kupfer- und Nickelpulver können z. B. in gleicher Weise Acetylen und Äthylen direkt hydrieren, ebenso Aldehyde in Alkohol überführen. Benzol wird nicht in Gegenwart von Nickel, aber in Gegenwart von Kupfer in Hexahydrobenzol übergeführt. Ameisensäure zerfällt unter Einwirkung von Titan und Zinn als Katalysatoren in verschiedener Weise. Unter der Einwirkung von Zinn entsteht Wasserstoff und Kohlensäure, mit Titan als Katalysator Wasser und Kohlenstoff. Wir haben also