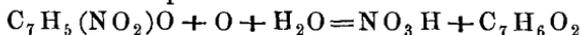
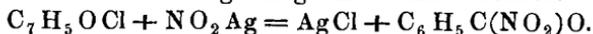


lation die Salpetersäure isolirt, dann mit Indigotinktur etc. scharf nachgewiesen werden.

Man sieht also, dass die neue Nitroverbindung bei der Oxydation in Benzoessäure und Salpetersäure zerfällt:



da die 3 theoretisch denkbaren Nitroaldehyde Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoylwasserstoff, wenn die Substitution im Benzolkerne erfolgt, bei der Oxydation die drei entsprechenden Meta-, Para- und Ortho-nitrobenzoensäuren liefern müssten, so ist die Substitution der Nitrogruppe in der Seitenkette erfolgt, wesshalb $C_6H_5C(NO_2)O$ als rationelle Formel dieser Substanz, für die ich den Namen Nitrobenzoyl vorschlage, zu betrachten ist. Wenn dies der Fall ist, so bleibt der die Aldehyde charakterisirende Rest CHO nicht mehr intakt, also muss die Verbindung den aldehydartigen Charakter entbehren. Dies ist in der That der Fall, da das Nitrobenzoyl, wie aus obigem ersichtlich, keine Doppelverbindung mit saurem schwefligsauren Alkali eingeht. Das Nitrobenzoyl zeigt eine ähnliche Struktur wie das Chlor-, Brom- und Jodbenzoyl. Ob die Nitrogruppe durch nascirenden Wasserstoff in die Amidogruppe überführt wird, ob bei anderen Aldehyden ähnliche Nitroverbindungen entstehen, müssen weitere Versuche erst lehren. Ebenso muss das Experiment entscheiden, ob die Säurechloride wie C_7H_5OCl durch salpétrigsaures Silber in die entsprechende hier beschriebene Nitroverbindung übergeführt werden können.



389. H. D. Krusemann: Ueber die Reduction der Levulose.

(Auszug aus des Verfassers Inaugural-Dissertation. Haarlem 1876.)

(Eingegangen am 3. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachdem es Linnemann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIII p. 136) gelungen war, aus Invertzucker durch Behandlung mit Natriumamalgam Mannit zu erhalten, stellte Dewar (Phil. Mag. 4, XXXIX, p. 345; Proceedings of the R. S., Edinburgh 1869—70) die Frage, ob bei diesem Versuche der Mannit aus der Glucose, aus der Levulose oder aus diesen beiden entstanden war.

Weil Dewar, Bouchardat¹⁾ und Krecke²⁾ nachher dieselben Versuche mit Glucose und mit invertirtem Rohrzucker wiederholt haben und Alle Mannit enthielten, Keiner aber, so viel ich weiss, mit reiner Levulose experiment hat, schien es mir nicht unwichtig zu entscheiden, ob auch Levulose zu einem sechswerthigen Alkohol reducirt werden könnte, umsomehr als nach Fittig's Auffassung [Ueber die

¹⁾ Comptes rendus 1872 p. 1008,

²⁾ Archives Neerlandaises 1872 p. 202.

Constitution der sogenannten Kohlenhydrate. Tübingen, 1871.] die Levulose kein Derivat des Mannits sein kann, sondern sich die Bildung eines Isomeren des Mannits erwarten liess, für welches, obgleich unbekannt, er eine Constitutionsformel angegeben hat, die von seinen Formeln für Mannit und Dulcit abweicht.

Meine Absicht, die Levulose aus invertirtem Rohrzucker zu bereiten, habe ich bald aufgeben müssen, weil die bekannten Methoden von Maumené und von Dubrunfaut mich nicht befriedigten und weil es ausserdem jedenfalls schwer sein würde, die Abwesenheit von Glucose in der abgesonderten Levulose zu beweisen.

Darum habe ich mich eines reinen Inulins (aus Alant) bedient, das ich durch Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur und verstärktem Drucke zu Levulose umbildete.

Weil ich bei verschiedenen vorläufigen Versuchen, so wie Dragendorff, nach dieser Methode immer ein Rotationsvermögen fand, das mehr oder weniger von dem durch Dubrunfaut gefundenen abwich, habe ich die nämliche Inulinlösung, in acht gläsernen Röhren vertheilt, während verschiedener Zeiten der Einwirkung des kochenden Wassers ausgesetzt; darauf habe ich sie mit gleichen Mengen Kohle bei der nämlichen Temperatur entfärbt.

Mit den also erhaltenen Lösungen habe ich die folgenden Drehungswinkel mit dem Polaristrobometer gefunden:

Nach	8	16	24	32	Stunden
Im Mittel	—10° 27'	—15° 23'	—15° 44'	—16° —	
Nach	40	48	56	64	Stunden
Im Mittel	—15° 24'	—15° 21'	—15° 17'	—14° 51'	

Aus diesen Zahlen sieht man leicht, dass die Rotation, nachdem sie ihr Maximum erreicht hat, nicht constant bleibt, sondern wieder abnimmt.

500 Gr. Alant-Inulin, in 2,5 Liter Wasser vertheilt, wurde in gut verschlossenen Champagnerflaschen während 45 Stunden in kochendem Wasser erhitzt und so zu Levulose umgewandelt.

Die klare, süsse Flüssigkeit wurde dann zur Entfernung flüchtiger Substanzen im Wasserbade bis zu ungefähr 1 Liter eines braunen Syrups eingedampft. Ebenso wurden 625 Gr. aus Alkohol umkrystallisirte Glucose im Wasserbade während 3 Stunden geschmolzen gehalten und die übrigbleibenden 500 Gr., um alle flüchtigen Bestandtheile zu entfernen, in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, 1½ Stunde unter Restitution des verdampfenden Wassers gekocht.

Die beiden Zuckerarten zu 2,5 Liter verdünnt und mittelst 100 CC. Natronlauge (1,14 sp. G.) alkalisch gemacht, wurden in zwei Flaschen gebracht, die derart verschlossen wurden, dass der Wasserstoff nur durch einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat entweichen konnte.

In jede Flasche wurden 3 Kilo Natriumamalgam, welches der bequemeren Handhabung und der grösseren Oberfläche wegen in dünnen Platten ausgegossen war, eingetragen. Eine beträchtliche Temperaturerhöhung war nicht bemerkbar und wurde, so viel als möglich, verhindert.

Das flüssige Quecksilber wurde in beiden Flaschen am 3ten und 6ten Tage durch 3 Kilo neues Amalgam ersetzt.

Am 12ten Tage war mit jeder der beiden Lösungen nur eine geringe Reduction der Fehling'schen Flüssigkeit wahrzunehmen.

Von jeder der beiden Lösungen wurde nach Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure und nach Verdünnung zu 5 Liter ein Theil abdestillirt. Diese Destillate weiter nach der Methode von Bouchardat behandelt, lieferten Gemenge von Alkoholen, deren Volum nur $1\frac{1}{2}$ (Glucose) 2 CC. (Levulose) betrug. Bouchardat erhielt 2 bis 3 pCt., wahrscheinlich zufolge der Temperaturerhöhung, die bei seinen Versuchen stattfand.

Aus den in den Retorten zurückgebliebenen Zuckerlösungen wurde durch Eindampfen und Krystallisation, nachher durch Behandlung mit Alkohol das Natriumsulfat entfernt. Aus der zum Syrup verdampften Flüssigkeit setzte sich der Mannit bei längerem Stehen in Krystallen ab und ward durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser und aus kochendem Alkohol rein gewonnen. (Aus jeder Zuckerart erhielt ich 40 Gr.)

Die beiden Produkte stimmen in ihren Eigenschaften genau überein. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung erhielt ich kleine, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Säulen; aus kochendem Alkohol (95 pCt.) haarförmige Nadeln. Sie sind farblos, geruchlos und haben süssen Geschmack. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung nicht und färben sich beim Kochen mit Kalilauge nicht braun. Ein Rotationsvermögen war mit einer concentrirten Lösung nicht bemerkbar. Schmelzpunkt für beide so wie für Mannit 164° C. (uncorrigirt).

Die Elementaranalyse ergab

für G¹⁾: 0,380₅ 0,551₅ CO₂ und 0,272 H₂O

„ L: 0,383₅ 0,554₅ CO₂ „ 0,273 H₂O

G gefunden	pCt.	berechnet	pCt.	L gefunden
39,5	C	39,6	C	39,4
7,9	H	7,7	H	7,9

Löslichkeit bei 14° in 100 Wasser M 12,8 — G 13,1 — L 13,0

„ 100 Alkohol (0,905 sp.G.) M 1,56 — G 1,65 — L 1,54

Von beiden Produkten habe ich, wie auch von Mannit, die Salpetersäure-Aether nach der Strecker'schen Methode dargestellt. Auch diese Körper stimmen in ihren Eigenschaften genau überein. Es sind

¹⁾ G = Produkt aus Glucose, L = Produkt aus Levulose, M = Mannit aus Manna.

farb- und geruchlose, seidglänzende Nadeln; nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Chloroform, aber reichlich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig löslich.

Löslichkeit in Alkohol (0.790 sp. G.) bei 15° C.: M 2,51 pCt. — G 2,47 pCt. — L 2,52 pCt.

Mit dem Polaristrobometer fand ich mit $l = 302,8$ Mm., $g = 1,5$ Gr. und $v = 20$ CC., für L und G $\alpha = +9^{\circ} 12'$ ($+9^{\circ} 11'$ für M) d. h. $(\alpha)_0 = +40^{\circ} 40'$ ($+40^{\circ} 16'$ für M).

Weiter habe ich nach der Otto Hecht'schen Angabe (Ann. d. Chem. u. Pharm. CLXV 146) auch die Hexyljodüre dargestellt. Wegen der leichten Zersetzbarkeit dieser Körper habe ich sie bei vermindertem Drucke fractionirt.

Aus diesen drei Jodüren schien bei der Victor Meyer'schen Reaction (diese Ber. VII p. 1510) zur Unterscheidung der primären, secundären und tertiären Alkoholradicale ein Pseudonitrol zu entstehen, obgleich die blaue Farbe, die bei Anwendung von 0,5 Gr. Jodür wahrgenommen wurde, sehr schwach war im Vergleich mit derjenigen, die mit Isopropyljodür erhalten wird.

Siedepunkt (uncorrigirt) M 167°—168°; G 168—169; L 167°—168°.

Specifisches Gewicht:	0° C.	50° C.	Ausdehnungscoeff.:
M	1,4589	1,3938	0,046
G	1,4477	1,3808	0,048
L	1,4487	1,3839	0,046
M ¹⁾	1,4447	1,3812	0,046

Der Brechungsexponent für Linie D wurde mit Babinet's Goniometer bestimmt, bei 21° C. erhielt ich mit einem Brechungswinkel = 66° 20'

	Minimum der Ablenkung	Brechungsexponent
M	43° 15'	1,4935
G	43° 18'	1,4940
L	43° 21'	1,4944

Aus diesen Resultaten folgt, dass die durch Reduction von Levulose und auch von Glucose erhaltenen sechswerthigen Alkohole unter sich und mit Mannit identisch sind. Dewar's Frage, „ob der Mannit, den Linnemann bei der Reduction des Invertzuckers erhalten hat, nicht ebensogut aus der Levulose wie aus der Glucose entstanden sein kann, muss also bejahend beantwortet werden. Zugleich folgt aus dieser Untersuchung, dass die von Fittig für Levulose vorgeschlagene Constitutionsformel aufgegeben werden muss.

Auch die Versuche von Hlasiwetz und Habermann (Behandlung mit Chlor und Silberoxyd. Ann. d. Chem. u. Pharm. 1870, CLV,

1) Nach Wanklyn und Erlenmeyer.

p. 201) habe ich mit Glucose und mit Levulose, die ich aus Inulin dargestellt hatte, wiederholt und im Allgemeinen habe ich dieselben Resultate erhalten, nur scheint es mir im Gegensatz zu Hlasiwetz und Habermann, dass das Chlor auf die Levulose schwieriger einwirkt als auf die Glucose.

Auch ist es mir nicht so wie Fudakowski und Hlasiwetz gelungen, das mit Glucose erhaltene Bariumsalz krystallisiren zu lassen.

Gefunden von Hlasiwetz 26,1 pCt.; von Fudakowski 25,77 pCt.; von mir 26,4 pCt.; berechnet 26 pCt. Ba. Mit der Levulose erhielt ich glycolsauen Kalk als farblose, kugelförmige Körner, die sich nach dem Zertrümmern unter dem Mikroskop aus fest aneinandergeschlossenen, haarförmigen Nadeln zusammengesetzt zeigten.

	Berechnet auf	Gefunden	
	100 Th. Ca (C ₂ H ₃ O ₃) ₂	von Hlasiwetz	von mir
Ca	21,05	20,9	20,9
H ₂ O	27,5	28,8	28,4

Die Menge des erhaltenen Calciumglycolats war aber so gering, dass es mir scheinen will, dass man bei der Annahme, die Levulose liefere drei Moleküle Glycolsäure zu weit gegangen ist.

Haarlem, September 1876.

(Vergleichende Oxydationsversuche mit Glucose und Levulose sind bereits in meinem Laboratorium unternommen.

Leiden, A. P. N. F.)

390. L. von Pieverling: Ein Beitrag zur Kenntniss der Selen-Verbindungen.

(Eingegangen am 4. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehende Beobachtungen, die ich als vorläufige Notiz hier veröffentliche und die später in Liebig's Ann. d. Chem. in weiterer Ausführung zum Abdruck kommen sollen, vervollständigen die Parallele zwischen den verschwisterten Elementen Selen, Tellur und Schwefel, und bringen für die jeweilige Zwei- bzw. Vierwerthigkeit des Selens neue Belege. Sie reihen sich an die Beobachtungen v. Oefele's¹⁾ und Rathke's²⁾ über vierwerthige Verbindungen des Schwefels und an jene Franz Becker's³⁾ über analoge Verbindungen des Tellurs an. Jackson's⁴⁾ Arbeit über Methylselenverbindungen war zur Zeit meiner Untersuchungen noch nicht veröffentlicht. —

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, 82.

2) Dieselben Bd. 152, 181.

3) Liebig's Ann. d. Chem. Bd. 180.

4) Liebig's Ann. n. Chem. Bd. 179, 1.