

bis 105° und unter Wasser auch schon bei niedrigerer Temperatur schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	49.72	49.81 pCt.
H	3.76	3.39 »

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht die Verbindung leicht in das rothe Salz des Amidobromchinolins über.

Aachen, im Juli 1882.

382. Arthur Michael: Ueber die Synthese des Salicins und des Anhydrosalicylglucosids.

(Eingegangen am 7. August.)

Aus Salicin dargestelltes Helicin hat N. Lisenko¹⁾ mittelst Natriumamalgam wieder zur erstgenannten Verbindung reducirt. Dieser Versuch wurde mit künstlichem Helicin, welches aus Acetochlorhydropose und Kaliumsalicylat²⁾ dargestellt war, wiederholt, und das auf solche Weise erhaltene Salicin stimmte in seinen Eigenschaften mit denen des natürlichen Salicins überein.

Durch Oxydation des Salicins haben Tiemann und Reimer³⁾ das Glucosid der Salicylsäure gewinnen wollen. Der Versuch scheiterte indessen an der leichten Zersetzbarkeit des Glucosids. Man begegnete derselben Schwierigkeit in dem Versuch, diesen Körper synthetisch darzustellen. Es wurde dabei aber ein Körper erhalten, welcher einiges Interesse beansprucht. Lässt man eine alkoholische Lösung von 2 Molekülen Acetochlorhydropose und einem Molekül Dinatriumsalicylat stehen, so scheiden sich nach mehreren Tagen neben Natriumchlorid kleine Nadeln ab. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats an der Luft wird eine weitere Menge der Substanz ausgeschieden. Die neue Verbindung besitzt die Formel $C_{23}H_{30}O_{15}$. Sie bildet schöne Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. In Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, auch in heissem Alkohol nur mässig löslich. In Ammoniak sind sie in der Kälte nicht löslich, beim langen Erwärmen mit demselben gehen sie allmählich in Lösung. Kalte Natronlauge löst die Substanz allmählich auf; beim Kochen dieser Lösung zersetzt sie sich in Dextrose und Salicylsäure. Die nämliche Zersetzung erleiden sie beim Kochen mit Säuren.

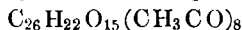
Durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat entsteht das Acetylderivat derselben. Dieses bildet

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 577.

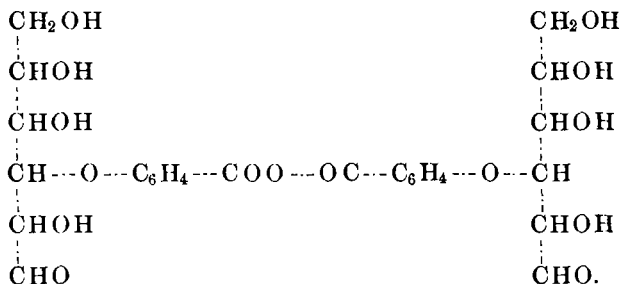
²⁾ Amer. Chem. Journ.

³⁾ Diese Berichte VIII, 518.

weisse, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 110—111° schmelzen. Die Resultate der Uranalysen stimmten gut mit der Formel



überein. Es lässt sich diese Formel indessen nicht aus jenen Resultaten mit Sicherheit berechnen, da der Kohlenstoffgehalt der theoretisch möglichen Acetylderivate des Körpers sich nur wenig von einander unterscheiden. Zur Feststellung der Zahl der Acetylgruppen wurde die Substanz mit normaler Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 130° erhitzt und der Säuregehalt nach der Zersetzung mittelst ein Zehntel normaler Kaliumhydratlösung bestimmt. Die Resultate stimmten ziemlich gut mit obiger Formel überein. Danach sind acht Hydroxylgruppen in der Ursubstanz. Diese Resultate führen zur folgenden Constitutionsformel:



Die Entstehung eines Körpers von dieser Constitution ist nach der Darstellungsweise desselben schwierig zu verstehen, es sind indessen sämtliche Eigenschaften des Körpers in Uebereinstimmung mit jener Constitutionsformel. Wie oben angegeben, ist die Substanz in Ammoniak unlöslich, es ist demnach unwahrscheinlich, dass sie eine Carboxylgruppe enthält. Die in der Kälte erfolgte Lösung des Körpers in Kalilauge enthält wahrscheinlich das Salicylglucosid; dabei fand aber gleichzeitig eine weitere Zersetzung statt, und mehreren Versuchen zum Trotz gelang es nicht, ein salicylsäurefreies Produkt zu isoliren. Dieselbe Erfahrung machten Tiemann und Reimer bekanntlich bei der Oxydation des Salicins.

Die Erwiderung des Hrn. H. Schiff¹⁾ auf meine Bemerkungen²⁾ über die Constitution des Helicins veranlasst mich abermals, auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Ich habe die Reaction, welche bei der Zersetzung eines Körpers von der Constitution

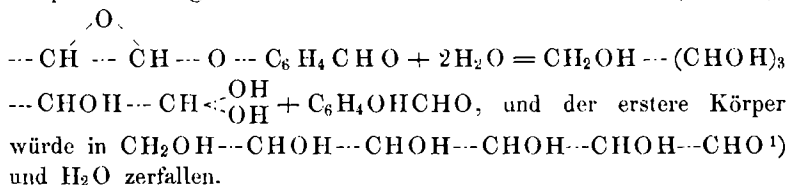


1) Diese Berichte XIV, 2559.

2) Diese Berichte XIV, 2100.

3) In meiner Notiz ist diese Formel durch einen Druckfehler entstell.

wahrscheinlich stattfinden würde, nicht besprochen, da sie mir selbstverständlich erschien. Wir wissen, dass sämtliche ätherartige Kohlenhydrate durch Kochen mit Säuren Wasser aufnehmen, um dabei in einen Zucker überzugehen; eine Eigenschaft, welcher man übrigens schon bei Glycid sowie Mannitan begegnet. Die Zersetzung eines Körpers von obiger Constitution wäre demnach: $\text{CH}_2\text{OH} \cdots (\text{CHOH})_3$



Das Uebrige der Erwiderung Schiff's beruht einfach auf einem Missverständniss seinerseits und die vermeintliche Erwiderung ist lediglich eine Erwiderung zu seinem Irrthum. Ich habe von der Stellung des Salicylaldehydradikals im Helicin gesprochen; damit war selbstverständlich mit Salicylaldehyd die sogenannte salicylige Säure gemeint. Schiff schliesst, dass damit die Formylgruppe des Salicylaldehyds gemeint wurde, und giebt nun eine Jedermann bekannte Beweisführung, dass die Formylgruppe des Salicylaldehyds noch im Helicin vorkommt. Diese Thatsache ist vor den Arbeiten Schiff's bewiesen worden, und dass ich es nicht im Geringsten bezweifelte, zeigen die in derselben Notiz stehenden Formeln des Helicins.

Hr. Schiff wird beim Nachlesen meiner Bemerkungen wohl begreifen, warum ich seine Constitutionsformel des Helicins verworfen habe. Ich habe schon angedeutet, dass es mir unverständlich ist, was man unter Hydroxylen von verschiedenen chemischen Functionen verstehen soll. Es scheint mir, als ob Hydroxyl einfach $\cdots\text{OH}$ ist; eine der Bequemlichkeit wegen angenommene Gruppe. Nachdem Schiff dem Hydroxyl der Gruppe $\cdots\text{CH}_2\text{OH}$ »ohne Zweifel« eine verschiedene chemische Function zuschreibt, schliesst er: »Dieses Hydroxyl ist es auch, welches in den natürlichen Glucosiden andere Complexe mit der Glucose verkettet«. Wie kann Hydroxyl die Glucose mit anderen »Complexen« verketten? Schiff meint wohl, wie es in meiner ersten Notiz steht, »dass die Aetherbildung mittelst der primären Carbinolgruppe des Traubenzuckers geschieht«. Diese Vermuthung ist alles, worauf die Schiff'sche Formel sich stützt, und wenn irgend ein triftiger Grund dafür existirt, so bleibt Schiff noch die Bekanntmachung desselben schuldig. In derselben Abhandlung meint Schiff, es bestehe zwischen den Schmelzpunkten von Methyl-

¹⁾ Es ist mir ganz unbegreiflich, wie Schiff mir den Gedanken einer anderen Constitution für die Dextrose zuschreiben konnte, da ich in derselben Notiz gerade diese Constitutionsformel aufrecht gehalten habe.

arbutin und Methylhydrochinon ein Zusammenhang; Schiff schien es auffallend, dass Methylarbutin denselben Schmelzpunkt wie Arbutin besitzt, da Methylhydrochinon (53°) sehr viel niedriger schmilzt als Hydrochinon (170°). Phenol schmilzt bei 42° und sein Glucosid bei 169° ; Salicylaldehyd ist eine Flüssigkeit und sein Glucosid schmilzt bei 170° ; Phloretin bei 180° und sein Glucosid bei 110° . Diese Beispiele genügen schon zu zeigen, dass von obenerwähntem Zusammenhang nicht die Rede sein kann.

Pufts College, Mass., Vereinigte Staaten von Amerika.

383. Otto Freihr. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Molybdänverbindungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

In seinen Untersuchungen über das Uran hat sich Clemens Zimmermann¹⁾ gelegentlich der Besprechung der Reduktion der Uranylalze die Anwendung der daselbst beschriebenen Methoden auf die Reduktion von Molybdän- und Wolframverbindungen vorbehalten. Derselbe hatte die Güte mir diese Arbeit zu übertragen, deren Resultate betreffs des Molybdäns ich hier kurz mittheilen werde, während sie an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen.

Ueber die Reduktion der Molybdänverbindungen durch Zink auf nassem Wege und die nachfolgende Titration mit Kaliumpermanganat lagen bisher die widersprechendsten Angaben vor. Pisani²⁾ deutete dieselbe zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an. Rammelsberg³⁾ machte einen einzigen Versuch in salzsaurer Lösung, der ein annähernd auf Reduktion zu Molybdänsesquioxid stimmendes Resultat ergab. Gestützt auf diese beiden Notizen nahm Fresenius⁴⁾ die Methode in sein Lehrbuch der quantitativen Analyse auf. Jedoch schienen Werncke's⁵⁾ ausführliche Versuche in schwefelsaurer Lösung die Unbrauchbarkeit derselben zu beweisen. Im gleichen Jahr empfahl sie nochmals Macagno⁶⁾; jedoch Schiff⁷⁾ wies die Unge-

1) Ann. Chem. Pharm. 213, 314.

2) Compt. rend. 59, 301 (1864).

3) Poggend. Ann. 127, 281 (1866).

4) 6. Auflage, S. 379 (1875).

5) Zeitschr. f. analyt. Chemie 14, 1 (1875).

6) Gazzetta chimica italiana 4, 467 (1874).

7) Diese Berichte VIII, 258.