

(Harburger Gummi-Kamm-Compagnie) mit grosser Freundlichkeit gesandten Rohkautschuk untersucht, jedoch leider kein nennenswerthes Resultat bis jetzt erhalten, dagegen habe ich in der allerletzten Zeit, wie oben erwähnt, geringe Mengen der Krystalle aus Rohformaldehyd, welchem ich etwas Acetaldehyd zugesetzt hatte, erhalten und bin beschäftigt, das näher zu prüfen, es deutet diese Bildung darauf, dass in dem Methylalkohol, welchen ich zu den ersten Darstellungen verwandt hatte, noch etwas Aethylalkohol oder ein Stoff, welcher beim Passiren durch den Apparat Aldehyd giebt, enthalten gewesen ist.

Schliesslich möchte ich darauf aufmerksam machen, dass eines der aus Rohformaldehyd enthaltenen Gummis in naher Beziehung zu diesen Krystallen steht, indem seine Zusammensetzung als $C_8H_{14}O_3$ gefunden ist.

189. B. Tollens: Ueber das Verhalten der Dextrose zu ammon-alkalischer Silberlösung.

(Eingegangen am 9. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche habe ich geprüft, wie viel Silber aus ammon-alkalischer Silberlösung durch Dextrose gefällt wird, und gefunden, dass 1 Molekül Dextrose nicht, wie nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung (aus welcher sie ca. $2\frac{1}{2}$ Moleküle Kupferoxydul niederschlägt und somit $2\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff aufnimmt) zu schliessen, 5 oder 6 Atome Silber fällt, sondern wenigstens die doppelte Menge, nämlich 12 oder 13 Atome und somit 6 Atome Sauerstoff aufnimmt, und zwar etwas verschiedene Mengen je nach dem geringeren oder grösseren Ueberschuss der Silberlösung. Bezeichnet man mit 100 die nach dem Verhältniss $C_6H_{12}O_6 : 12 \text{ Ag}$ berechnete Silbermenge, so erhält man aus meinen Versuchen folgende Daten:

Angewandte Menge Silber	Erhaltenes Silber	Verhältniss von 1 Molekül Dextrose : Atomen Silber
104.3	102.44	12.29
111.2	104.55	12.58
119.8	106.75	12.81
115.6	108.00	12.96
134.0	133.25	15.99
176.8	147.39	17.69

*) In diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.

Bei Annahme der Fällung von 12 Atomen Silber durch 1 Molekül Dextrose erhält man nach der Gleichung:



Umsetzung zu Ameisensäure und in der That entsteht sehr viel Ameisensäure in der Reaktion. Ferner habe ich aber auch mehrfach Oxalsäure nachgewiesen, aus deren Gegenwart sich der Silberüberschuss erklärt, denn, wenn Dextrose zu Oxalsäure oxydirt wird, verlangt sie 9 Atome Sauerstoff, reducirt somit 18 Atome Silber. Kohlensäure entsteht, wenn überhaupt, jedenfalls nur in sehr geringer Menge. Ob sich Glycolsäure in der Reaktion bildet, habe ich nicht untersucht¹⁾.

Die einzelnen Kohlenstoffatome der Dextrose nehmen also wenigstens ebensoviel Sauerstoff auf wie die Kohlenstoffatome des Oxymethylens und bilden Ameisensäure; und es scheint mir nicht unwichtig, dies hervorzuheben und auf die Analogie des Oxymethylens mit Dextrose hinzuweisen. Beide Substanzen besitzen nicht die den Aldehyden im Allgemeinen zukommende Eigenschaft, sich an der Luft zu oxydiren, sie reduciren jedoch lebhaft Metalloxyde in alkalischer Lösung und sie sind besonders in alkalischer Lösung recht unbeständig, indem sie sich zum Theil unter Gelbfärbung in andere Stoffe umwandeln.

Früher ist bekanntlich die Dextrose allgemein als Aldehyd betrachtet worden²⁾, die Indifferenz der Dextrose und anderer Zuckerarten gegen das Caro-V. Meyer-Schmidt'sche Fuchsinreagens spricht jedoch trotz der oben aufgezählten Analogien zwischen Dextrose und Oxymethylen gegen die Aldehydnatur der Glycosen, wie mehrfach hervorgehoben ist³⁾, und es müssen die letzteren andere Struktur besitzen.

Von anderen Lagerungen sind, abgesehen von ringförmig geschlossenen Ketten der 6 Atome Kohlenstoff, nur solche wahrscheinlich, welche 1 Atom Sauerstoff ganz an Kohlenstoff gebunden enthalten, und zwar als Ketoncarbonyl oder wie im Aethylenoxyde mit 2 Atomen Kohlenstoff in Verbindung.

Die Ketonconstitution ist für Dextrose nicht wahrscheinlich, denn sie erklärt die Bildung der Glyconsäure nicht genügend⁴⁾ und es

¹⁾ Glycolsäure (ebenso Milchsäure) ist, wie ich mich davon überzeugt habe, wenn man sie vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt und mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt, nicht im Stande, in der Kälte Silber zu reduciren.

²⁾ Siehe besonders die Monographie Fittig's über die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate Tübingen 1871, sowie Zeitschrift f. Chemie 1869, 266.

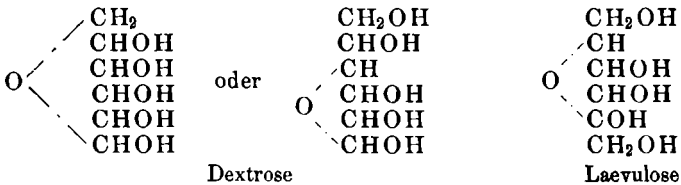
³⁾ Siehe besonders V. Meyer, diese Berichte XIII, 2244; XIV, 1850. — Zincke, diese Berichte XIII, 641. — Ann. Chem. Pharm. 216, 320.

⁴⁾ Wahrscheinlicher als V. Meyer's Erklärung würde mir Abspaltung von Kohlenstoff erscheinen.

scheint mir, dass, da die Laevulose der Dextrose bekanntlich ausserordentlich nahe steht, man auch für die Laevulose keine Ketonformel annehmen darf.

Ich möchte also Formeln mit an 2 Atome Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff vorziehen, welche in Hinsicht der Erklärung der verschiedenen Zersetzungen der Dextrose, Laevulose u. s. w. grosse Vortheile bieten, und gegen welche man auch nicht das Argument, dass dann Dextrose und Laevulose leicht Salzsäure oder Wasser aufnehmen müssten, heranziehen kann, weil die Gegenwart der Hydroxylgruppen der Aufnahme von Halogen oder Hydroxyl entgegen wirken muss.

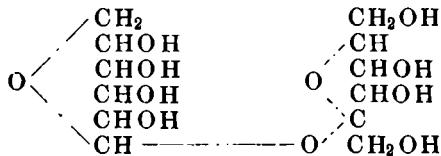
Von den Formeln



würde die erste die Bildung von Glycon-, Zucker- und Weinsäure, die zweite ebenfalls die Bildung von Milchsäure, die dritte die Bildung von Glycolsäure, Laevulinsäure, Milchsäure u. s. w., überhaupt von Derivaten mit 1 bis 5 Atomen Kohlenstoff leicht erklären.

In diesen Formeln ist also weder eine Aldehyd- noch eine Ketongruppe vorhanden, in den für Dextrose aufgestellten kann jedoch leicht Aldehydlagerung, in der Laevuloseformel ein Ketoncarbonyl entstehen, und vielleicht gelingt es V. Meyer, durch seine interessante Reaktion mit Hydroxylamin zu entscheiden, ob Keton oder Aldehydgruppen in unverändertem Zucker vorhanden sind oder nicht.

In einer analogen Formel für Rohrzucker z. B.



sind keine mit Hydroxyl und Sauerstoff zu gleicher Zeit verbundenen Kohlenstoffatome mehr vorhanden, und dies stimmt mit der Indifferenz von Rohrzucker gegen Fehling'sche Lösung und gegen kalte ammonalkalische Silberlösung. Beim Invertiren des Rohrzuckers mit Säure oder anderen Einwirkungen zerfällt dann diese Bildung und stellen sich die beiden ursprünglichen Gruppen wieder her. Beim Milchzucker und der Maltose wäre dagegen die Bindung der beiden Componenten

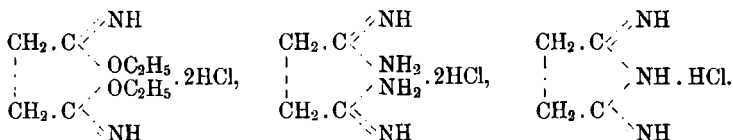
auf andere Weise erfolgt, so dass noch ein mit Sauerstoff und Hydroxyl zugleich verbundenes, leicht durch alkalische Metalllösungen oxydirbares Kohlenstoffatom vorhanden bleibt.

Aehnliche Formeln kann man für andere den Zuckerarten nahe stehende Verbindungen aufstellen, z. B. für die Glycuronsäure.

190. A. Pinner: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. April.)

In der von mir im 3. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte S. 352 ff. mitgetheilten Abhandlung »über die Umwandlung der Nitrik in Imide« ist ein dreimal wiederkehrender Druckfehler in Formeln von mir bei der Korrektur übersehen worden. Auf S. 361 und 362 muss es heissen:



für die Verbindungen »salzsaurer Succininimidoäther, salzsaures Succinamidin, salzsaures Succinimidin«. In der Abhandlung selbst ist

alle dreimal $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ statt $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ gedruckt worden.

191. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine.

1. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DXXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschlusse an einige frühere¹⁾ Arbeiten über die Einwirkung der Monochloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine habe ich auch das Verhalten der Dichloressigsäure auf die betreffenden Amine in Untersuchung gezogen; in analoger Weise wie bei der Monochloressigsäure Monamidoessigsäuren auftreten, konnten aus Dichloressigsäure Diamidoessigsäuren sich bilden, oder aber es konnten Imido-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1152 und 1158; X, 1965 und XIV, 1323.