

Daraus lässt sich nach der Dulong'schen Regel die Verbrennungswärme der Kohle zu 7699 Cal. berechnen.

Die übrigen Versuche, die ich angestellt habe, werde ich später in einer besonderen Abhandlung über die Wärmewerthe der russischen Steinkohlen mittheilen.

St. Petersburg, $\frac{3. \text{ Juni}}{21. \text{ Mai}}$ 1886.

324. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kali.

Erwiderung.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere anspruchslose Mittheilung im 5. Hefte dieser Berichte S. 468, welche wir ausdrücklich als Nachtrag zu einer älteren Abhandlung (Diese Berichte XIV, 1760) bezeichnet hatten, veranlasste Hrn. F. W. Dafert (Diese Berichte XIX, 911) zu einer Kritik, welche wir, da sie grossentheils auf irriger Auffassung unserer Angaben beruht, nicht unerwidert lassen können.

Dass wir Dafert's Untersuchungen nicht erwähnten, hat nicht etwa darin seinen Grund, dass Dafert in seiner Mittheilung vom Jahre 1884 (Diese Berichte XVII, 227) unsere mehr als zwei Jahre vorher veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand unbeachtet gelassen hatte, sondern nur darin, dass wir das von ihm angewandte Oxydationsverfahren nicht kannten, sonach auch nicht in der Lage waren, seine Resultate mit den unserigen vergleichen zu können. Die Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, worin jenes Verfahren beschrieben sein soll, ist uns leider nicht zugänglich. Uebrigens war uns schon deshalb unmöglich, »unter den von Dafert angegebenen Umständen« zu arbeiten, weil unsere Arbeit bereits abgeschlossen war und gedruckt vorlag, ehe Dafert eine Zeile über diesen Gegenstand veröffentlicht hatte ¹⁾.

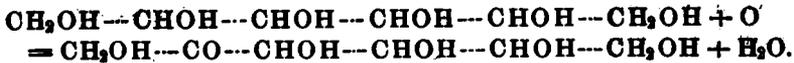
¹⁾ Iwig's Dissertation, welche die ausführliche Beschreibung unserer sämtlichen Versuche auf diesem Gebiete enthält, wurde anfangs Januar 1884 gedruckt; Dafert's erste Mittheilung steht im 1. Februarheft 1884 der Berichte.

Aus unserer ersten Mittheilung ist ersichtlich, dass es uns hauptsächlich um die bei der Oxydation des Mannits entstehenden Säuren zu thun war. Die von uns angewandte Menge des Oxydationsmittels entspricht etwa 5 Atomen verfügbaren Sauerstoffs auf 1 Molekül Mannit. Dass Dafert bei Anwendung von nur $\frac{5}{4}$ Atomen Oxydations-sauerstoff einen Zucker erhalten konnte, halten wir durchaus nicht für unwahrscheinlich, zumal letzterer auf ähnliche Weise schon von Gorup-Besanez dargestellt worden ist. Auch haben wir nicht den geringsten Grund, die Richtigkeit von Dafert's interessanter Entdeckung, dass Mannitose mit Lävulose identisch sei, zu bezweifeln.

Die Möglichkeit, dass sich bei unseren Versuchen trotz der grösseren Menge des Oxydationsmittels ebenfalls etwas Lävulose gebildet habe, stellen wir nicht in Abrede. Zu der Behauptung, wir hätten die unter unseren Händen befindliche Lävulose durch das eingeschlagene Trennungsverfahren zersetzt, kommt Dafert aber nur auf Grund einer unrichtigen Wiedergabe unseres Verfahrens, indem er Operationen, welche bei verschiedenen Oxydationsversuchen vorgenommen wurden, so auffasst, als seien dieselben nach einander bei demselben Versuch zur Ausführung gekommen. Bei den in unserer jüngsten Mittheilung beschriebenen Versuchen, welche zur Auffindung der Erythritsäure führten, haben wir die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert, dann mit Calciumacetat Oxalsäure und Weinsäure ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt und nach Beseitigung des hierdurch entstandenen schwachen Niederschlags sofort mit einer grösseren Menge von Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Nur dieser Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nur die Lösung des erythritsauren Calciums auf dem Wasserbad eingedampft. Dass dieses Verfahren zur Isolirung von Lävulose nicht geeignet war, geben wir gerne zu. Wir gingen eben anfangs von der vorgefassten Meinung aus, es mit einem dextroseähnlichen Zucker zu thun zu haben. Wenn bei unseren Versuchen Lävulose überhaupt vorhanden war (wogegen die optische Inactivität und Gährungs-unfähigkeit der Lösung spricht), so ist sie wahrscheinlich bei der Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak in Lösung geblieben.

Warum Dafert bestreitet, dass die Erythritsäure (deren Nachweis er nicht bezweifelt) ein Oxydationsproduct des Mannits sei, können wir eben so wenig verstehen, wie seine Gegnerschaft gegen unsere Bemerkung, dass bei der Bildung von Erythritsäure das Mannitmolekül zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom gespalten werde. Was soll durch die von Dafert vermissten quantitativen Versuche bewiesen werden, da wir ja gar nicht behauptet haben, dass sämtlicher Mannit in dieser Weise oxydirt werde?

Die von Dafert und von uns erhaltenen Resultate ergänzen sich gegenseitig. Dafert erhielt durch gemässigte Oxydation des Mannits Lävulose ¹⁾:



Börnstein, Herzfeld und Winter (Diese Berichte XVIII, 3353; XIX, 390), sowie Hönig (Diese Berichte XIX, 171) bekamen Trihydroxybuttersäure (Erythritsäure) bei der Oxydation der Lävulose:



Wir erhielten schon früher durch kräftigere Oxydation des Mannits Erythritsäure neben Oxalsäure. Es scheint uns, dass diese auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate sehr gut unter einander harmoniren.

Würzburg, im Mai 1886.

325. Emil Fischer: Synthese von Indolderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

Die Verbindungen der Brenztraubensäure mit den secundären, aromatischen Hydrazinen verwandeln sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak in alkylirte Indolcarbonsäuren ²⁾. Diese merkwürdige Synthese schien indessen auf die genannten Producte beschränkt zu sein; denn die Verbindung der Brenztraubensäure mit dem primären Phenylhydrazin und die viel zahlreicheren Hydrazinderivate der anderen Ketonensäuren oder der gewöhnlichen Ketone werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entweder in ihre Componenten gespalten oder gar nicht verändert. Durch Anwendung des Chlorzinks als Ammoniak bindenden Mittels ist es mir im vorigen Winter gelungen, jene Schwierigkeit zu beseitigen, und eine Methode für die Darstellung von Indolderivaten anzuarbeiten, welche durch Mannichfaltigkeit der Anwendung, Bequemlichkeit der Ausführung und Ergiebigkeit ausgezeichnet ist.

¹⁾ Vergl. Kiliani, Diese Berichte XIX, 221.

²⁾ E. Fischer und O. Hess, diese Berichte XVII, 559.