

während der früher angegebene Siedepunkt verlangt, dass Telluräthyl niedriger siedet als Selenäthyl.

Da uns von unseren oben beschriebenen Versuchen noch etwas Triäthyltellurjodid zur Verfügung stand, so haben wir dies der Vollständigkeit halber vermittelst Bromsilber in das noch nicht bekannte Bromid übergeführt, was sehr leicht ausführbar ist. Das Bromid ist wie das Chlorid eine weisse, an der Luft allmählich zerfliessende Masse, die in Aether unlöslich, in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt. Eine Brombestimmung ergab:

0.2235 g Substanz lieferten 0.1412 g Bromsilber = 0.06011 g Brom.

	Gefunden	Berechnet
Br	26.91	27.09 pCt.

Der Schmelzpunkt der Triäthyltellurhalogene sinkt also mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens.

	Schmelzpunkt
Tellurtriäthylchlorid	174
Tellurtriäthylbromid	162
Tellurtriäthyljodid	92.

Wir wollen noch hinzufügen, dass das Tellurtetrachlorid auch nach der Reaction von Michaelis und Reese kein Tellurtetraphenyl liefert. Eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid mit der entsprechenden Menge von Chlorbenzol oder Brombenzol und metallischem Natrium versetzt, reagirt zwar lebhaft, namentlich auf Zusatz von Essigester, aber es scheidet sich immer reichlich freies Tellur aus und es entsteht nur eine harzartige Masse, aus der sich nichts Krystallinisches isoliren liess.

Aachen, im Juni 1888.

378. B. Rayman: Ueber die Rhamnose (Isodulcit).

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist mir gelungen den Quercitronzucker in grösseren Mengen aus einem Abfallsproducte der Verarbeitung von Quercitronrinde (resina quercitri) zu erhalten, und ich habe bewiesen¹⁾, dass eine grosse Analogie besteht in den vorzüglichsten Reactionen dieses Zuckers und der Glykose. (Reactionen mit aromatischen Phenolen, der Pikrinsäure,

¹⁾ Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellsch. vom 11. März 1887; leider hat sich die Mittheilung im Bulletin ohne meine Schuld bis gegen Mai verzögert.

dem Indigblau und dem Ferricyankalium; das Verhalten gegenüber den Silber-, Gold-, Wismuth- und Quecksilbersalzen.) Es ist schon früher auf diese Analogie aus krystallographischen Gründen von Hrn. Prof. Vrba¹⁾ aufmerksam gemacht worden, und es hat Hr. Soxhlet in einer übersichtlichen Tabelle diesem Vergleiche Rechnung getragen²⁾. Hr. Will hat beide Zuckerarten in gleicher Function in den Glykosiden der Orangenblüthen entdeckt, diese wichtige Thatsache ist für die genetische Zusammengehörigkeit des sogenannten Isodulcits und der Dextrose äusserst interessant.

In meiner citirten Arbeit habe ich zugleich bewiesen, dass Salzsäure diesen Quercitronzucker ebenso energisch angreift, wie es die HHrn. Conrad und Guthzeit für Arabinose bewiesen haben. Alle Eigenschaften des Isodulcits haben entschieden gegen die angenommene Formel $C_6H_{14}O_6$ gezeugt, und es war diese Zuckerart in eine neue Klasse von Kohlenhydraten zu stellen, in die Klasse der gleichzeitig studirten Arabinose (Kiliani). Es war der Vergleich des Isodulcits mit Chloralhydrat angezeigt, und es hat auch das passive Verhalten dieser Zuckerart gegenüber der Rosanilin-schwefeligen Säure-Reaction seine Erklärung gefunden.

Die Anwesenheit einer activen Carbonylgruppe habe ich durch die Reaction der alkoholischen Lösung der Zuckerart mit Anilin, Para-toluidin und Phenylhydrazin (nach der Methode des Hrn. Prof. Em. Fischer) bewiesen; ich erhielt condensirte Verbindungen C_6H_5N : $C_6H_{12}O_4$ und $C_6H_{12}O_4 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Die Hydrazinverbindung $C_{30}H_{32}N_4O_7$, eine aus sechs Analysen folgende Formel, habe ich nach kurzer Zeit nach der Untersuchung des Hrn. Fischer in $C_{18}H_{22}N_4O_3$ corrigirt, die intermediäre Verbindung, das Hydrazon, hat Hr. Em. Fischer später bestätigt.

Es lag nun weiterhin das Problem vor, die Oxydation, die Blausäureaddition und die Hydrogenisation nach bekannten Analogien durchzuführen.

Nur die Hydrogenisation ging glatt, neben einem unter 100^0 siedenden Alkohol und einer um 200^0 siedenden, pfeffermünzartig riechenden Verbindung (ein Lacton?), erhielt ich eine amorphe Masse, die heute fast nach einem Jahre noch nicht krystallisirt. — Das Nitril, resp. Amid einer Carbonsäure habe ich dieser Tage erhalten, werde es aber nicht weiter studiren.

Der kürzeste Weg zum Erkennen der Constitution des Quercitronzuckers schien mir eine mässige Oxydation des Zuckers zu sein. Es musste nämlich ein Saccharin entstehen. Ich habe neben anderen Oxydationsmitteln Bromwasser wieder angewendet, obzwar es ziem-

¹⁾ Vrba, Wien. Ac. I. Abth. 1878, Juni.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. XXI, 250.

lich energisch einwirkt. Bringt man zu einer concentrirten Zuckerlösung langsam Brom in berechneter Menge zu, so wird dieses unter Bildung einer bromirten Verbindung rasch absorhirt. Diese Verbindung ist gegen Blei- und Kupfercarbonat sehr beständig, und man kann diese Carbonate in Ueberschuss mit der wässrigen Lösung kochen und dann nach dem Zersetzen der Kupferverbindungen durch Schwefelwasserstoff dieselbe in mässiger Wärme einengen und bekommt schliesslich doch eine gelbliche, stark bromhaltige Masse. — Die letzten Antheile Brom entfernt man durch eine gemässigte Einwirkung von kohlsaurem Silber; sonst wird die gebildete Substanz unter Silberabscheidung weiter zersetzt. Nach der Einwirkung von kohlsaurem Silberoxyd lassen sich alle jene Farbenveränderungen wahrnehmen, die Hr. O. von der Pfordten geschildert hat; es färbt sich die Flüssigkeit röthlich, nach und nach intensiv roth, manchmal grün und setzt unter Entfärbung ein schwarzes Pulver ab. Entfernt man das aufgelöste Silber durch einen Strom von Schwefelwasserstoff und verdampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volum, so erstarrt das Ganze zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Umkrystallisirt aus Wasser unter Zusatz von etwas Knochenkohle besteht es aus concentrisch zusammengewachsenen feinen, krystallographisch nicht zu messenden Nadeln, welche bei 135° erweichen und bei $140\text{--}142^{\circ}$ vollständig schmelzen.

Elementaranalyse:

0.2051 g Substanz lieferten 0.1153 g Wasser (0.01281 g Wasserstoff), 0.3331 g Kohlensäure (0.09085 g Kohlenstoff).

	Gefunden	Theorie $C_6H_{10}O_5$
C	44.3	44.44 pCt.
H	6.2	6.17 »
O	49.5	49.39 »

Es ist mithin diese Substanz ein Saccharin. Diese Verbindung ist in Wasser sehr gut löslich, auch in Alkohol; aber wenig löslich in Aether, so dass man sie aus den wässrigen Lösungen keineswegs mittelst Aether ausschütteln kann. Obzwar es in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisiren Tropfen selbst nicht sehr concentrirter Lösungen auf einer Glasscheibe sehr rasch zu centrisch zusammengestellten Nadeln.

Wässrige Lösungen drehen die Polarisationssebene des Lichtes nach links.

5.005 g $C_6H_{10}O_5$ in 46.6467 g Wasser aufgelöst, $d_4^{15} = 1.0325$, $\alpha_D = -7.82$ $[\alpha]_D = -39.08^{\circ}$,
eine andere Partie

4.2196 g in 46.9295 g Wasser, $d_4^{20} = 1.0215$ $\alpha_D = -6.58$ im 2 dcm Rohre $[\alpha]_D = -39.04^{\circ}$.

Silberlösungen werden rasch zu metallischem Silberspiegel reducirt, Jod und Natron geben Jodoformreaction. Dieses Saccharin ist ein Lacton, welches nur sehr schwierig mit kohlensauren Metalloxyden und Wasser Salze der entsprechenden Säure bildet. Das Kalksalz ist krystallinisch, das Kupfersalz ist grün und schmierig amorph, alle diese Salze enthalten viel unverändertes Lacton, wenn man sie krystallisiren lässt.

Trotzdem das Studium dieser Verbindung nicht abgeschlossen ist und die Reductionsproducte mit Jodwasserstoff keine Winke zur Erkennung der Constitution gewähren, ist die Bildung einer Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen, welche dem Metasaccharin Kiliani's äusserst ähnlich ist, sehr lehrreich. Es deutet die aldehydische Natur des Zuckers an. Ich schlage nochmals den Namen Rhamnose vor.

Ich erlaube mir nächstens ausführlicher über dieses Lacton, welches ich Rhamnosaccharin unterdessen nenne, zu berichten. Es schreitet allerdings meine Arbeit nur langsam fort, weil mir wöchentlich nur wenige Stunden zur Verfügung stehen.

In einer Abhandlung (Raýman und Kruis, J. Bull. soc. chim. (2), 48, 632) haben wir gezeigt, dass die wasserfreie Rhamnose die Ebene des polarisirten Lichts noch links drehe, sobald nur Aethylalkohol als Lösungsmittel zugegen ist. Wir haben eine Hypothese aufgestellt:

Indem die Rhamnose ein Molekül Wasser energisch bindet, muss sie in wässerigen Lösungen die Gruppe $C_5H_{11}O_4 \cdot CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{matrix}$ enthalten, wo die Gruppe $C_5H_{11}O_4$ das asymmetrische Kohlenstoffatom birgt, welches die Rotation nach rechts verursacht. Löst man diese Zuckerart in Alkohol, so bildet sich theilweise $C_5H_{11}O_4CH \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ein Alkoholat, welches eine neue asymmetrische Gruppe enthält. Es kann nun diese Gruppe entweder in derselben Richtung drehen, wie die ursprüngliche Zuckerart, oder aber sie kann entgegengesetzt drehen. Ist Wasser zugegen, so wird dieses Alkoholat theilweise dissociirt, und es muss der variirende Werth für $[\alpha]_D$ als ein Maass des Grades dieser Dissociation betrachtet werden. Wir haben nun gemeinschaftlich mit Hrn. J. Kruis auch Lösungen in anderen Alkoholen optisch untersucht.

Methylalkoholische Lösungen. In Methylalkohol ist die krystallinische Rhamnose $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$ sehr gut löslich (etwa 54 Th. Zucker in 100 Th. Alkohol. Genau kann diese Zahl nicht angegeben werden, weil bei dem Verdampfen des Alkohols etwas Wasser mitentweicht).

16.9034 g Zucker, 1.8552 g Krystallwasser wurde in Methylalkohol gelöst, so dass die Lösung in 100 g 19.06 = p C₆H₁₂O₅ enthält, $d_4^{20} = 0.8842 = \alpha_D = - 3.57^{\circ}$ (bei 200 mm langer Schicht)

$$[\alpha]_D = - 10.59^{\circ}.$$

Setzt man Wasser zu: in 100 g Lösung 17.153 g C₆H₁₂O₅, 11.883 g Wasser und 70.963 g CH₄O, $d_4^{20} = 0.9017$, $\alpha_D = - 1.26$

$$[\alpha]_D = - 4.17^{\circ}.$$

Aethylalkoholische Lösungen: 2.5981 g C₆H₁₂O₅ mit 0.2569 g Krystallwasser, mit Aethylalkohol im Ganzen P + E = 40.7970 g, $d_4^{20} = 0.8176$, $\alpha_D = - 1^{\circ}$

$$[\alpha]_D = - 10.65^{\circ}.$$

Der Maximalwerth bei unseren letzten Versuchen war

$$[\alpha]_D = - 10.69^{\circ}.$$

Isobutylalkoholische Lösung: 2.9955 g kryst. Rhamnose (enthaltend 2.6993 g C₆H₁₂O₅) ist in Isobutylalkohol aufgelöst worden. P + E = 41.2578 g, $d_4^{20} = 0.8225$, $\alpha_D = - 1.13^{\circ}$

$$[\alpha]_D = - 10.50^{\circ}.$$

Amylalkoholische Lösung. Der Alkohol rotirt selber links, $d_4^{20} = 0.8106$, in einer Schicht von 200 mm $\alpha_D = - 5.80^{\circ}$, woraus sich berechnet $[\alpha]_D = - 3.57^{\circ}$.

1.5322 g Zucker (1.3807 g C₆H₁₂O₅) in Amylalkohol aufgelöst (P + E = 63.6679 g) bei 200 mm Schicht $\alpha_D = - 6.37^{\circ}$.

Alle alkoholischen Lösungen drehen die Polarisationsebene der Rhamnose nach links, Wasser stört diese Drehung. Man müsste bei allen diesen Lösungen möglichst gleichförmig arbeiten, um die hier angegebenen Maximalwerthe der Linksdrehung zu erzielen.

Um unsere Hypothese experimentell prüfen zu können, haben wir eine amyalkoholische Lösung der krystallinischen Rhamnose C₆H₁₂O₅. H₂O eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt. Es hat sich im Destillat eine wässrige Schicht abgeschieden. Der Rückstand wurde noch eine Zeit lang im Oelbade bei der Temperatur des Siedepunktes des Amylalkohols erwärmt und dann einige Wochen unter dem Exsiccator aufgestellt. Durch einen Krystall des Zuckers sollte Krystallisation eingeleitet werden. Es haben sich keine Krystalle gebildet, die syrupöse Masse war in Aether vollständig löslich, trotzdem dass weder krytallinische noch wasserfreie Rhamnose in Aether löslich sind. Aus dieser Lösung konnte nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aethylacetat, Xylol nichts abgeschieden werden.

Die ätherische Lösung wurde verdunstet, bis zu 140° (11° oberhalb des Siedepunktes des Alkoholes) erwärmt und der Syrup analysirt:

0.2140 g Substanz lieferten 0.1769 g Wasser (0.01965 g Wasserstoff),
0.4097 g Kohlensäure (0.11175 g Kohlenstoff):

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_{11}O_4 \cdot CH(O C_5H_{11})(OH)$		
C	52.38	52.22 pCt.
H	9.52	9.18 »
O	38.09	38.60 »

Auf Grund dieser Beobachtung ist die Bildung von Alkoholaten sehr wahrscheinlich. Bei unserer Zuckerart wirken nun diese Alkoholradicale störend entgegen der Rotation des ursprünglichen Moleküls. Bedenkt man, dass bei der Berechnung der specifischen Drehung das Gewicht der wasserfreien Rhamnose und nicht des Alkoholates fungirte, so scheint die Störung umgekehrt proportional dem Radicalgewicht zu sein. Hr. Prof. V. Ströchel und ich haben das Studium der optischen Eigenschaften der Mandelsäureester aufgenommen, um zu Werthen zu gelangen, die vergleichbar wären, denn der dissociirende Einfluss des Wassers lässt den obigen Zahlen nicht absoluten Werth beilegen.

Solche Alkoholate lassen sich auch bei anderen Zuckerarten vermuthen, und es kann bei anderen die Alkoholatgruppe in demselben Sinne drehen, wie der ursprüngliche Zucker. So schreibt Hr. G. Horsin-Déon (Bull. soc. Paris 32, 123):

»dans l'alcool faible le glucose possède un pouvoir rotatoire plus élevé, que dans l'eau, et plus alcoolique est le dissolvant, plus élevé est le pouvoir rotatoire. Enfin dans l'alcool absolu, son pouvoir rotatoire est presque doublé et égal justement à celui, qu'il possède au moment de sa dissolution dans l'eau, et sans rétrogradation«.

Laevulose scheint keine Alkoholate bilden zu können.

Im letzten Hefte des Journales der russischen chem. Gesellschaft (T. XX, pag. 238) hat Hr. B. Sorokin über Anilide der Glykosen berichtet und als Resumé seiner Arbeit die Worte beigefügt: »Alle Abkömmlinge der Glykosen, welche durch Substitution der Laktonkette sich bilden, zeigen Linksdrehung. Die Ausnahme bildet das Phenolglykorid«, welches nach Michael rechts dreht. Hr. Sorokin hat neue Formeln für Glykosen vorgeschlagen, welche die Laktonconstitution besitzen in der 1. 4. Bindung. Somit ist die Aldehydgruppe nach unseren Anschauungen mit der Laktonbindung der HHRn. Tollens und Sorokin vergleichbar. Die Bedeutung des Satzes scheint demnach nicht allgemein zu sein, es scheint vielmehr, dass, falls die Alkoholate einer Zuckerart rechts drehen, die Anilide eine Linksdrehung aufweisen, falls die Alkoholate links drehend sind, die

Verbindungen mit aromatischen Basen rechts drehen. Hr. Em. Fischer hat nämlich für die Phenylhydrazinverbindung der Rhamnose Drehung nach rechts beobachtet, während die Hydrazinverbindungen der Dextrose Galaktose und des Milchzuckers linksdrehend sind. (Diese Berichte XX, 2569.)

379. P. Melikoff und N. Zelinsky: Ueber Glycidsäureester.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Behufs Feststellung der chemischen Natur der Glycidsäuren war es von grossem Interesse die Aether dieser Säuren darzustellen und zu untersuchen. Dieses Interesse ist um so grösser, da der Aethyläther der Glycidsäure seiner chemischen Zusammensetzung nach als isomerer Körper mit dem in freiem Zustande noch nicht isolirten Formyl-essigäther und dem wenig beständigen Pyrotraubensäureäthyläther erscheint. Die entsprechenden Ester der α - und β -Methylglycidsäuren erscheinen aber als isomer mit Acetessigester.

Diese Ester erhielten wir durch die Einwirkung von Jodäthyl auf die entsprechenden Silbersalze.

Aethyläther der Glycidsäure.

Das Kaliumsalz der Glycidsäure erhielten wir aus β -Chlormilchsäure, die nach Erlenmeyer's Methode dargestellt wurde, durch Oxydation von β -Monochlorhydrin mit Salpetersäure¹⁾. Dieses Kaliumsalz wurde durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber in das Silbersalz übergeführt, auf welches wir, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, Jodäthyl in etwas grösserer Menge, als es nach der Theorie erforderlich ist, einwirken liessen. Dabei ist zu bemerken, dass ein bedeutender Ueberschuss von Jodäthyl vermieden werden muss, da sich sonst Producte directer Verbindung von Jodäthyl mit Glycidsäureester bilden können.

Zur Mässigung der Reaction fügten wir zum Silbersalz eine solche Menge von absolut trockenem Aether hinzu, dass sich eine breiartige Masse bildete, und nachher gossen wir allmählig die entsprechende Menge von Jodäthyl hinzu und erhitzen dieses Gemisch einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction fügten wir noch etwas Aether hinzu und filtrirten vom Jodsilber ab. Nach

¹⁾ E. Erlenmeyer, Organische Chemie, 651.