

Wegen Mangel an entscheidenden Thatsachen halte ich es aber auch für möglich, dass an Stelle der endständigen Hydroxyle die beiden in Klammer gesetzten Carbinolgruppen der Dextrose an der Anhydridbildung betheiligt ist.

Eine ähnliche Constitution besitzt nach meiner Ansicht die Maltose, welche das Anhydrid von zwei Molekülen Dextrose ist und sich gegen Phenylhydrazin gerade so wie der Milchzucker verhält.

Nach den vorstehenden Betrachtungen ist der Milchzucker ein Aldehyd; man darf deshalb erwarten, dass er durch vorsichtige Oxydation in die zugehörige Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$ verwandelt werden kann.

In der That wird derselbe durch Brom in kalter wässriger Lösung bei mehrtägigem Stehen verändert und liefert dabei eine neue syrupöse Säure, welche ich weiter untersuchen werde.

Bei der Anstellung dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

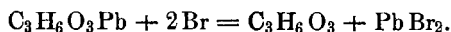
486. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation des Glycerins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Für die Umwandlung des Glycerins in Glycerose benutzten wir zuerst Salpetersäure und später Brom und Soda. Beide Methoden haben den Nachtheil, dass das Oxydationsprodukt nur in Form von Glycerosazon von den unorganischen Verbindungen getrennt werden kann. Die Oxydation mit Platinmohr, welches Grimaux anwandte, bietet ähnliche Schwierigkeiten. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Verfahrens ist der Process schwer zu reguliren. Neben Glycerose entstehen Säuren und andere Produkte; eine beträchtliche Menge von Glycerin bleibt unverändert, kurzum die Isolirung von Glycerose ist auch bei dieser Methode gewiss keine leichte Aufgabe. Dagegen haben wir in der Wechselwirkung zwischen Bleiglycerat und trockenem Brom ein Verfahren gefunden, welches fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute liefert.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das Gelingen der Operation hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Bleiglycerats ab. Wir haben dasselbe deshalb nicht nach der Vorschrift von Morawski¹⁾ sonderndurch Auflösen von Bleihydroxyd in heissem Glycerin bereitet.

Darstellung des Bleiglycerats.

Das verwendete Bleihydroxyd, welches sehr fein vertheilt sein muss, wurde durch Eingiessen von warmer Bleinitratlösung in einen grossen Ueberschuss von warmem Ammoniak gefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen, auf dem Wasserbade unter Umrühren getrocknet und durch ein feines Beuteltuch getrieben. Dasselbe enthält allerdings Salpetersäure, welche auch in das Glycerat übergeht, aber später beim Auslaugen der Glycerose mit Alkohol als Bleisalz ungelöst bleibt.

500 g von diesem Hydroxyd werden in 1 kg wasserhaltiges etwa 85 procentiges Glycerin, welches in einem Kupferkessel von 3 L Inhalt zum lebhaften Sieden erhitzt ist, auf einmal eingetragen. Beim kräftigen Umrühren schäumt das Gemisch durch Entweichen von Wasserdampf und verwandelt sich bald in eine homogene, dünnflüssige milchig getrübe Masse.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, setzt man den Kessel in Eiswasser, lässt unter stetigem Umrühren erkalten und giesst zum Schluss 2 $\frac{1}{2}$ Liter eiskalten Alkohols hinzu. Das ausfallende Glycerat wird auf einer sogenannten Nutsche mit der Pumpe abgesaugt, dann mehrmals mit Alkohol und zuletzt zweimal mit Aether durchgeschüttelt und jedesmal sorgfältig abgesaugt.

Auf dem Wasserbade unter Umrühren getrocknet und endlich gebeutelt, bildet das Glycerat ein ausserordentlich fein vertheiltes weisses Pulver. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des angewandten Hydroxyds. Es enthält etwas Salpetersäure, verpufft beim Erhitzen, wie schon Morawski bei seinem Präparate beobachtet hat und entzündet sich in Berührung mit Chlor oder mit flüssigem Brom von selbst.

Zersetzung des Bleiglycerats durch Brom.

Am besten verläuft der Process, wenn Brom dampfförmig zur Anwendung kommt. Das Glycerat wurde zu dem Zwecke auf grosse Porzellanteller in dünner Schicht ausgebreitet, die Hälfte seines Gewichtes Brom in einer flachen Schale darübergestellt und das Ganze mit einer Glasglocke luftdicht bedeckt. Stellt man 4 solcher Teller von etwa 30 cm Durchmesser, durch Glasfüsse getrennt, etagenförmig

¹⁾ Journ. für pract. Chem. 22, 406.

übereinander und über jedem derselben die entsprechende Menge Brom, so kann man 300 bis 400 g Glycerat in einer Operation bromiren. Nach etwa 6 Stunden war in der Regel das Brom verschwunden und das Glycerat in eine gelbliche, etwas klebrige Masse verwandelt, welche beim Stehen an der Luft in wenigen Minuten eine rein weisse Farbe annahm.

Dieses Product, welches aus 860 g Glycerat erhalten war, wurde mit 2 L absolutem Alkohol tüchtig geschüttelt, auf der Nutsche abfiltrirt und der Niederschlag noch mit 700 ccm Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Lösung reagirte schwach sauer und zeigte ein Reductionsvermögen, welches einem Gehalte von 90 bis 95 g Traubenzucker entsprechen würde.

Die Bleisalze halten stets etwas reducirende Substanz zurück, welche aber mit Wasser leicht ausgezogen werden kann.

Die alkoholische Lösung verliert beim längeren Stehen einen Theil ihres Reductionsvermögens; sie wird deshalb sofort im Vacuum auf dem Wasserbade auf etwa 250 ccm abgedampft. Der Rückstand reagirt stark sauer; er wird mit überschüssigem, fein vertheiltem Baryumcarbonat und dem 3fachen Volumen Aether geschüttelt. Hierbei geht der grössere Theil der Glycerose in Lösung. Der Rest befindet sich neben Barytsalzen in dem harzigen Niederschlag. Um diesen zu gewinnen, wird nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung der Rückstand mit etwa 150 ccm warmem Alkohol aufgenommen und wieder mit der dreifachen Menge Aether gefällt. Wiederholt man diese Operation, so bleibt ein fast fester Rückstand, welcher zwar noch immer reducirt aber zum grössten Theil aus Barytsalzen besteht. Die vereinigten ätherisch-alkoholischen Lösungen werden zunächst zur Entfernung des Aethers auf dem Wasserbade und dann nach Zusatz von 250 ccm Wasser aus dem Wasserbade im Vacuum bis auf etwa 170 ccm eingedampft. Das Reductionsvermögen des Syrups entspricht jetzt einem Gehalt von 55 g Traubenzucker. Derselbe reagirt fast neutral und enthält nur Spuren von Asche; er enthält die Glycerose, frei von Glycerin und Säuren. Wird derselbe zur Trockne verdampft, so verliert er einen grossen Theil seines Reductionsvermögens, wahrscheinlich durch Polymerisation der Glycerose. Mit Wasser verdünnt wird der Syrup durch frische Bierhefe schon nach einer Stunde in lebhaft Gährung versetzt, gerade so wie Grimaux dies zuerst für das mit Platinmohr erhaltene Präparat beobachtet hat. Mit Phenylhydrazin erwärmt sich der Syrup und liefert nach kurzer Zeit einen starken Niederschlag von Phenylglycerosazon.

Wir haben das Product mit Absicht als Glycerose bezeichnet; denn dasselbe ist in Uebereinstimmung mit der von uns längst geäusserten Vermuthung keine einheitliche Substanz sondern ein Gemenge von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. Den Beweis dafür fanden wir

in der Wirkung der Blausäure. Wird der Syrup längere Zeit mit concentrirter Blausäure bei 50 bis 60° digerirt und dann die Masse nach dem von Kiliari ausgearbeiteten Verfahren verseift, so entstehen zwei Oxysäuren, welche durch die Barytsalze getrennt werden können. Die eine derselben hat die grösste Aehnlichkeit mit der Erythroglucinsäure, die andere ist höchst wahrscheinlich die noch unbekannte Trioxyisobuttersäure. Wir werden aber diese Verbindungen sowie über die Verzuckerung der Glycerose bald nähere Mittheilung machen.

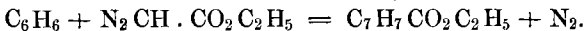
Schliesslich sagen wir Herrn Dr. Rahneufürer, welcher uns bei diesen Versuchen unterstützt hat, besten Dank.

487. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

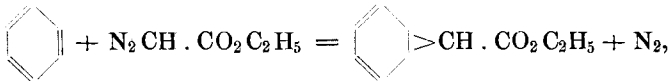
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

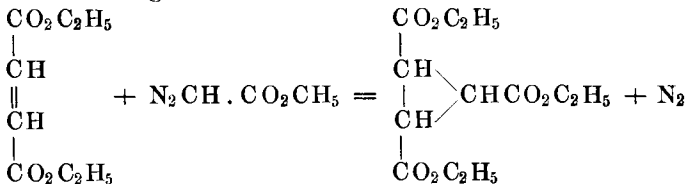
Diazoessigäther vereinigt sich beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffaustritt¹⁾ z. B.:



Die hierdurch entstehenden stickstofffreien Säureäther sind gänzlich verschieden von den erwarteten Verbindungen, z. B. der Körper $\text{C}_7\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ von Phenylessigäther, und besitzen eine noch nicht aufgeklärte Constitution. Wenn die Vermuthung richtig war, dass durch Lösen einer doppelten Bindung im Benzolkern die Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit dem Essigsäurerest (CHCOOH)" zu Stande kommt



musste Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren ebenfalls einwirken und zwar z. B. aus Diazoessigäther und Fumarsäureäther nach der Gleichung



¹⁾ E. Buchner und Th. Curtius, diese Berichte XVIII, 2377.