

91. J. Traube und O. Neuberg: Bemerkungen über die Einwirkung von Jod auf die Alkohole der Fettreihe $C_nH_{2n+2}O$.

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

Ueber die directe Einwirkung von Jod auf die gewöhnlichen Alkohole fanden wir in der Literatur keine Angabe vor, obwohl eine Reaction sehr leicht bei Anwendung von Drucken erfolgt.

Aethylalkohol und Jod.

Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Aethylalkohol (96 Vol. pCt.) und Jod im zugeschmolzenen Rohr auf 80° ($1/2$ Stunde), beobachtete man die Bildung einer dunkel gefärbten öligen Schicht, und auf derselben in geringer Menge eine helle Flüssigkeit von stark saurer Reaction. In letzterer konnte nur Jodwasserstoffsäure nachgewiesen werden, während das Oel, abgesehen von kleinen Mengen höher siedender Producte und einer grösseren Menge unzersetzten Jods, hauptsächlich aus Aethyläther und Aethyljodid bestand.

Isobutylalkohol und Jod.

Gleiche Mengen beider Stoffe, 30 Minuten auf $100-110^{\circ}$ erhitzt, ergaben gleichfalls unter Abspaltung geringerer Mengen wässriger Jodwasserstoffsäure ein dunkel gefärbte ölige Flüssigkeit, welche, bei fast völliger Abwesenheit von Jod, so vorwiegend aus Isobutyljodid bestand, dass diese Reaction sich voraussichtlich zur Darstellung dieses wie überhaupt der kohlenstoffreicheren Alkyljodide am besten eignen dürfte.

Isoamylalkohol und Jod.

Die Reaction verläuft hier ebenso leicht und vollständig wie beim Isobutylalkohol.

Jod wirkt auch auf Aethyläther bei höherem Drucke (200°) leicht und vollständig ein, ohne dass diese Reaction bisher von uns näher studirt wurde. Interessant ist die Erscheinung, welche man beobachtet, wenn mit der nöthigen Vorsicht geringe Mengen Jod mit Aether oberhalb der kritischen Temperatur erhitzt werden. Das zunächst schwarze, undurchsichtige Gas geht allmählich durch die schönsten dunkel- und hellrothen Farbentöne in farblos über.

Auch die Einwirkung von Jod auf tertiäre Alkohole und Säureester, sowie von Brom auf Alkohol und Aether bei Anwendung von Drucken näher zu untersuchen, als dies uns zur Zeit möglich war, dürfte sich empfehlen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 52, 433 ff.

So tritt beim Erwärmen von 1 Vol. Brom mit 4—5 Vol. Aethylalkohol bezw. Aethyläther auf 80° sehr schnell völlige Entfärbung ein. Neben Bromwasserstoff und den bekannten höher bromirten Producten ist weitaus das Hauptreactionsproduct Bromäthyl.

Hannover, den 15. Februar 1891.

92. Emil Fischer und Oscar Piloty: Reduction der Zuckersäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Lacton der Zuckersäure wird, wie bereits mitgetheilt ist¹⁾, von Natriumamalgam in saurer Lösung leicht reducirt; dabei entsteht eine Aldehydsäure, welche mit der Glucuronsäure grosse Aehnlichkeit zeigte. Die völlige Reinigung der Verbindung bot aber erhebliche Schwierigkeiten und erst in letzter Zeit ist es uns durch ein neues Scheidungsverfahren gelungen, dieselbe krystallisirt zu erhalten und ihre Identität mit der Glucuronsäure festzustellen. Damit ist die Synthese der letzteren verwirklicht.

Bevor dieses Resultat erzielt war, haben wir versucht, die Aldehydsäure durch weitere Reduction in eine einbasische Säure überzuführen und erhielten auf diesem Wege ein schön krystallisirendes Säurelacton von der Formel $C_6H_{10}O_6$. Das letztere ist nun identisch mit dem Producte, welches kürzlich H. Thierfelder²⁾ aus der Glucuronsäure durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellt hat. Diese neue synthetische Bereitungsweise des Lactons aus der Zuckersäure ist viel bequemer, als die von Thierfelder benutzte Methode und giebt zugleich Aufschluss über die Constitution der Verbindung.

Bei der Reduction der Zuckersäure wird offenbar das Carboxyl, welches in der Gluconsäure enthalten ist, angegriffen und die neue einbasische Säure enthält demnach das Carboxyl am entgegengesetzten Ende der Kohlenstoffkette. Dem entsprechend machen wir nach Vereinbarung mit Hrn. Thierfelder den Vorschlag, die neue Verbindung Gulonsäure und den zugehörigen Zucker Gulose zu nennen. Die Wörter sind aus Gluconsäure und Glucose durch Verstellung der Buchstaben »l» und Weglassung des »c» gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 937.

²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XV, 71.