

halten. Die mit Kupfervitriol, resp. Bleinitrat und Hexamethylenaminlösung entstehenden Niederschläge sind nur basische Salze der Metalle ohne Hexamethylenamin. Goldchlorid dagegen giebt einen Hexamethylenamin haltenden Niederschlag.

Aus concentrirten Hexamethylenlösungen fällt starke Salpetersäure das schön krystallisirte Dinitrat, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$ (s. Wohl, diese Berichte XIX, 1842).

Mit aromatischen Alkoholen, so Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, Orcin geben Lösungen von Hexamethylenamin Abscheidungen, welche z. Th. schön krystallinisch sind, und mit deren näherer Untersuchung wir uns beschäftigen.

127. Hermann Jacobi: Ueber die Oxime einiger Zuckerarten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März.)

Nachdem Emil Fischer¹⁾ gezeigt hatte, dass der Traubenzucker und die Galactose ebenso wie die einfachen Aldehyde Phenylhydrazone bilden, gelang es P. Rischbieth²⁾, aus der Galactose das erste krystallisirte Oxim dieser Gruppe zu gewinnen. Bald nachher wurde das entsprechende Derivat der Mannose³⁾ dargestellt.

Nach diesen Resultaten darf man erwarten, aus allen Zuckerarten Oxime zu gewinnen.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Fischer habe ich den Versuch mit Traubenzucker und Rhamnose ausgeführt. Die betreffenden Oxime sind in Wasser so leicht löslich, dass sie nicht von den unorganischen Salzen getrennt werden können, wenn man für ihre Bereitung ein Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Aetznatron benutzt. Diese Schwierigkeit wird vermieden bei Anwendung von freiem Hydroxylamin. Das letztere wurde aus dem reinen Sulfat durch genaue Ausfällung mit Barythydrat bereitet und dann in der verdünnten wässrigen Lösung direct mit dem Zucker zusammengebracht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 824.

²⁾ Diese Berichte XX, 2673.

³⁾ Fischer und Hirschberger, diese Berichte XXII, 367; vergl. auch R. Reiss, diese Berichte XXII, 611.

Oxim des Traubenzuckers.

20 g Hydroxylaminsulfat werden in nicht zu verdünnter, wässriger Lösung bei 60—70° durch eine warme Lösung von Barythydrat zersetzt, so dass die Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Baryt enthält. In dem Filtrat löst man nach dem Erkalten 20 g reinen Traubenzucker und lässt die Mischung bei Zimmertemperatur drei Tage stehen. Die Lösung wird jetzt in gelinder Wärme mit wenig Thierkohle entfärbt und dann im Vacuum bei einer Temperatur von 40 bis 50° bis zum Syrup eingedampft. Beim Stehen über Schwefelsäure verwandelt sich derselbe im Lauf von 2—3 Tagen in eine farblose krystallinische Masse. Dieselbe wird von dem Rest der Mutterlange durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit. Die Ausbeute betrug 15 g. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus wenig warmem 80procentigen Methylalkohol. Für die Analyse wurde das Product über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.2464 g gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 19° C. und 762 mm Barometerstand.

II. 0.3149 g lieferten 0.429 g Kohlensäure und 0.1938 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{12}O_5NOH$	Gefunden
N	7.2	7.1 pCt.
C	36.9	37.2 »
H	6.7	6.8 »

Das Oxim bildet mikroskopisch feine, schief abgeschnittene, farblose Prismen, welche sich gewöhnlich als harte Masse an der Wand des Gefässes ansetzen. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 136—137° (uncorr.), schmeckt schwach süß und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich.

Es dreht nach links und zeigt Birotation. Eine wässrige Lösung, welche 9.3674 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.0295 besass, drehte bei 20° im 1 dcm-Rohr 15 Minuten nach der Auflösung 0.52° nach links. Nach 18 Stunden war die Drehung auf 0.21° zurückgegangen und blieb jetzt constant. Aus der letzten Zahl berechnet sich die specifische Drehung

$$\alpha_{20}^{2.0} = -2.2^{\circ}$$

Ein zweiter Versuch ergab denselben Werth.

Oxim der Rhamnose.

Dasselbe wird gerade so dargestellt, wie die vorige Verbindung, krystallisirt aber leichter; denn der Syrup, welcher beim Verdampfen der wässrigen Lösung bleibt, erstarrt beim Anreiben mit wenig Methylalkohol schon nach einigen Minuten zu einer weissen Krystallmasse.

Zur Analyse wurde das Product aus warmem Methylalkohol umkrystallisirt.

I. 0.3256 g gaben 22 cem Stickstoff bei 18° und 762 mm Barometerstand.

II. 0.302 g gaben 0.4472 g Kohlensäure und 0.2001 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{12}O_4NOH$	Gefunden
N	7.8	7.8 pCt.
C	40.2	40.4 »
H	7.3	7.4 »

Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

Das Oxim bildet gut ausgebildete, farblose Tafeln, welche bei 127—128° schmelzen. Es löst sich in Wasser sehr leicht, in warmem absoluten Alkohol ziemlich schwer und in Aether gar nicht. Es dreht nach rechts und zeigt ebenfalls Birotation.

Eine wässerige Lösung, welche in 25 cem 2.4658 g Oxim enthielt, drehte bei 20° im 2 dm Rohr 10 Minuten nach dem Lösen 1.21° nach rechts.

Nach 20 Stunden war die Drehung auf 2.7° gestiegen und blieb nun constant. Aus der letzten Zahl berechnet sich die spezifische Drehung

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 13.7^{\circ}$$

Ein zweiter Versuch ergab die Zahl + 13.5°.

Von den Oximen der Galactose und Mannose ist das Drehungsvermögen bisher nicht untersucht worden.

Ich habe diese Lücke ausgefüllt, um einen Vergleich der verschiedenen Isomeren auch in dieser Beziehung zu ermöglichen.

Oxim der Galactose.

Dasselbe ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass ich nur eine 5procentige Lösung verwenden konnte. Es dreht nach rechts und zeigt ebenfalls Birotation.

Eine Lösung, welche 5.1056 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.017 besass, drehte etwa 10 Minuten nach dem Lösen im 2 dcm-Rohr bei 20° um 2.15° nach rechts. Die Drehung war nach 20 Stunden auf 1.51° zurückgegangen und blieb nun constant. Aus der letzteren Zahl berechnet sich die spezifische Drehung

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 14.5^{\circ}$$

Eine zweite Bestimmung ergab

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 15.0^{\circ}$$

Oxim der Mannose.

Wegen der Schwerlöslichkeit desselben in kaltem Wasser konnten ebenfalls nur 5procentige Lösungen verwendet werden.

Eine Lösung, welche 4.798 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.016 besass, drehte im 2 dm-Rohr bei 20° etwa 10 Minuten nach dem Lösen 0.73° nach rechts. Die Drehung war nach 6 Stunden auf + 0.31° zurückgegangen, hiernach berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen

$$\alpha_{20}^{20} = + 3.2^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab den Werth + 3.1°.

Mit Hilfe des Polarisationsapparates lässt sich der Verlauf der Oximbildung bei den genannten 4 Zuckerarten durch die Aenderung der Drehung zeitlich verfolgen.

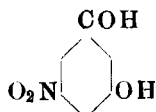
Dasselbe gilt für die entsprechenden Phenylhydrazone. Ich habe darüber eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate demnächst in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

128. Ferd. Tiemann: Ueber eine Darstellung von *o*-Chloranisaldehyd aus *p*-Nitrotoluol.

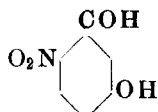
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich ¹⁾ über die mononitrierten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther berichtet.

Wenn man *m*-Oxybenzaldehyd nitriert, so bilden sich neben einander der bei 128° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, deren Constitution die folgenden Schemata wiedergeben:



(*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd
Schmp. 128°



(*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd
Schmp. 166°

Beide Verbindungen lassen sich unschwer von einander trennen²⁾; Isomere derselben sind bislang unter den Producten der directen Nitriering des *m*-Oxybenzaldehyds nicht aufgefunden.

Wenn man die genannten Aldehyde methyliert, so erhält man den bei 104° schmelzenden (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und den

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2339.

²⁾ Siehe diese Berichte XXII, 2340 — 41.