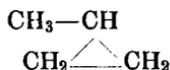


jodid,  $C_4H_9J$ , vom Siedepunkt  $119-120^0$  verwandeln lässt. Aus den soeben angeführten Thatsachen folgt, dass dem neuen Butylen seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften nach die Structurformel



zuzuschreiben ist.

Das Dibrombutan von der Formel  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , welches von Gustavson und mir <sup>1)</sup> zuerst dargestellt ist, sowie einige andere Bromüre, in welchen zwei Bromatome durch mehr als ein Kohlenstoffatom getrennt sind, wie Pentamethylenbromid,  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , und das von mir dargestellte, schön krystallisirende Dibromhexan,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$  <sup>2)</sup>, verhalten sich zu Zinkstaub und Alkohol wesentlich anders als Trimethylenbromid und Dibrombutan von der Formel  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . Man erhält namentlich aus ihnen die Reductionsproducte mit einem Bromatom: wie das Butylbromid,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Amylbromid und Hexylbromid und verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoffe, welche, wie es scheint, ihrer Zusammensetzung nach ein Gemisch von gesättigten und der Reihe  $C_nH_{2n}$  angehörenden mit der entsprechenden Anzahl der Kohlenstoffatome darstellen.

Landwirthschaftliches Institut zu Petrovskoje Rasumowskoje bei Moskau, 14. December 1894.

### 5. C. Counciler: Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten. (Eingegangen am 14. Januar.)

Die Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten wurde zuerst von E. Fischer und W. L. Jennings <sup>3)</sup> ohne Anwendung von Wärme versucht, doch wurden hierbei keine fassbaren Producte erhalten. Bei Gelegenheit der Ausarbeitung einer Methode, Furfurol mittels Phloroglucins quantitativ zu bestimmen, untersuchte ich nach einem nur wenig von E. Fischer's Methode verschiedenen Verfahren die Einwirkung des Phloroglucins auf einige Aldehyde und namentlich auf Zuckerarten. Hierbei wurden verschiedene Condensationsproducte erhalten. Auf meine Bitte hat Hr. Prof. Fischer mir die Bearbeitung dieses Gebietes für einige Zeit überlassen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1889, N. F. 39, 542.

<sup>2)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. [1], 22, 117, 1890.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 17, 1355.

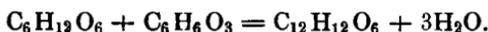
Dextrose-Phloroglucid. 6 g nach Soxhlet bereitete Dextrose und 5.4 g krystallisirtes Phloroglucin (1 Molekül : 1 Molekül) wurden in 30 ccm Wasser gebracht und in die dauernd gekühlte Mischung unter Umrühren langsam Chlorwasserstoff eingeleitet, welcher aus 100 g Kochsalz durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure ohne künstliches Erwärmen dargestellt wurde. Die Flüssigkeit wird langsam rothbraun und dicklich. Wenn fast alles Phloroglucin gelöst erscheint, stellt man das Reactionsproduct unter eine Glasglocke; es erstarrt nach einiger Zeit zu einer dunkelrothen Gallerte. Diese wurde sofort mit etwas Wasser versetzt und die abgeschiedene feste Masse auf poröses Porzellan gestrichen, nach dem Trocknen in Alkohol gelöst (am besten unter Zusatz von etwas Quarzsand, um das Zusammenbacken zu verhindern) und filtrirt, das Filtrat mit reinem Aether gefällt, auf einem Filter gesammelt, mehrmals mit Aether abdecantirt und ausgewaschen und getrocknet. Je nach dem Feinheitsgrade des erhaltenen amorphen Niederschlags ist derselbe citronengelb bis olivenbraun gefärbt. Er löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast nicht in Aether oder Benzol. Auf Platinblech erhitzt, zersetzt er sich gegen 200<sup>0</sup> und verkohlt, die gebildete Kohle verbrennt oft schwer.

Analyse: Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 57.26, 56.95, » 4.95, 4.97.

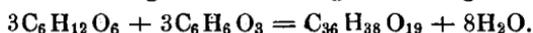
Darnach scheint sich die Condensation zu vollziehen nach der Gleichung:



In ganz analoger Weise untersuchte ich die Einwirkung von Phloroglucin auf sämmtliche leicht zugänglichen Pentosen und Hexosen. Es wurden immer 6 Th. Hexose, bezw. 5 Th. Pentose mit 5.4 Th. Phloroglucin und 30 Th. Wasser gemischt, bezw. gelöst und Salzsäuregas unter kräftiger Kühlung eingeleitet. Die hierbei nach einiger Zeit dicklich gewordene Flüssigkeit ergab immer beim Stehen unter einer Glasglocke eine dunkle (rothe, bei Lävulose dunkelgrüne) Gallerte. Bei den Pentosen fällte ich das Reactionsproduct mit Alkohol, bei den Hexosen mit Wasser. Die Reinigung des Products lässt sich jedoch nicht bei allen Zuckerarten in gleicher Weise bewirken, auch sind die erhaltenen Condensationsproducte, selbst bei den übrigen untersuchten Hexosen, anders zusammengesetzt, als bei der Anwendung von Dextrose. Gereinigt und getrocknet lösen sich sämmtliche erhaltenen Condensationsproducte ziemlich wenig in Wasser; die Lösung wird stets roth, wenn man sie mit Ammoniak an der Luft stehen lässt; fügt man alsdann Salzsäure zu, so tritt wieder blasse (gewöhnlich hellgelbe) Färbung ein. Dies Verhalten erinnert sehr an dasjenige des Phloroglucins unter gleichen Bedingungen. Die meisten

dieser Substanzen werden in wässriger Lösung auch von Kalilauge röthlich gefärbt. Alle sind amorph, verhalten sich aber verschiedenen Lösungsmitteln u. s. w. gegenüber als einheitliche Substanzen.

**Mannose-Phloroglucid.** Aus *d*-Mannose nach dem eben angegebenen Verfahren erhalten. Das Rohproduct löst man in verdünntem Alkohol (absoluter löst schwer), filtrirt, fällt und decantirt mehrmals mit reinem Aether ab, wäscht mit solchem vollständig aus und trocknet. Die reine Substanz ist hell ledergelb, im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, wird sie von 200° an etwas dunkler, bei 249° dunkelbraun, aber noch nicht verkohlt. Die Bildung dieses Körpers dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{38}O_{19}$ .

Procente: C 55.81, H 4.91.

Gef. » » 55.35, 55.42, 55.53, » 4.91, 5.10, 4.81.

Die gegebene, etwas auffallende Formel wird bestätigt durch die gleiche Zusammensetzung des Products aus Galactose.

**Galactose-Phloroglucid.** Aus *d*-Galactose erhalten. Das Rohproduct wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, aufgebärtetem Filter gesammelt, ohne Erwärmen getrocknet und gepulvert, wieder gewaschen und kalt getrocknet. Rein ist die Substanz ein lebhaft ziegelrothes Pulver, in Alkohol, selbst in verdünntem, nur ziemlich schwierig löslich. Bei 190° wird sie etwas gebräunt, bei 210° dunkelbraun gefärbt und zersetzt. Elementare Zusammensetzung: die des Mannosephloroglucids.

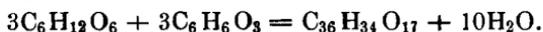
Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{38}O_{19}$ .

Procente: C 55.81, H 4.91.

Gef. » » 55.60, 55.32, » 5.12, 4.98.

Aus Mannose und Galactose erhält man das betreffende Phloroglucid in ziemlich guter Ausbeute.

**Lävulose-Phloroglucid.** Das tief dunkelgrüne Rohproduct löst sich sehr leicht in Alkohol. Man filtrirt die Lösung, fällt mit Aether und reinigt überhaupt, wie bei dem Mannoseproduct angeben. So erhält man ein blaugraues Pulver, welches sich nur wenig in Wasser löst, in gut getrocknetem Zustande über 200° ohne merkliche Zersetzung erhitzt werden kann, bei 228° dunkler, bei 250° bräunlich wird und sich dann zersetzt. Diese Substanz dürfte entstehen nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{34}O_{17}$ .

Procente: C 58.54, H 4.61.

Gef. » » 58.49, 58.69, 58.26, » 4.96, 4.81, 4.55.

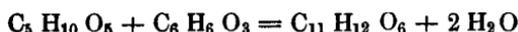
Lävulosephloroglucid kann übrigens auch aus dem Rohproduct durch sehr langes Auswaschen mit Aether (ohne vorheriges Lösen

in Alkohol) rein erhalten und völlig von Chlorwasserstoff befreit werden.

Lävulosephloroglucid und Galactosephloroglucid geben, in Lösung mit Bromwasser behandelt, unlösliche Bromsubstitutionsproducte. Ich hoffe durch Untersuchung derselben Aufschluss über die Constitution dieser Verbindungen zu erhalten.

Arabinose-Phloroglucid. Das Reactionsproduct wird mit Alkohol gefällt und ausgewaschen (s. o.), auf Thonteller gestrichen, nach dem Trocknen zerrieben und durch mehrmaliges Anrühren und Auswaschen mit Alkohol wiederholt gereinigt, schliesslich im Vacuum getrocknet.

Die Analysen stimmen nicht scharf mit den nach der Gleichung der Reaction:



berechneten Zahlen überein, da beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von Phloroglucin, Arabinose und Wasser immer an der Eintrittsstelle des Gases ein purpurrother, kohlenstoffreicherer Körper wenigstens in Spuren entsteht und das Präparat verunreinigt.

Analyse. Ber. für  $C_{11}H_{12}O_6$ .

Procente:	C 55.00,	H 5.00
Gef. »	» 55.60, 55.62,	» 5.30, 5.37.

Arabinose-Phloroglucid ähnelt dem früher von mir beschriebenen, ganz analogen Xylose-Phloroglucid<sup>1)</sup> so sehr in seinem gesammten Verhalten, dass es schwer von ihm zu unterscheiden ist. Es ist ein bleiglättefarbiges Pulver, wird beim Behandeln mit Salzsäure purpurroth u. s. w. (vergl. a. a. O.).

Andere Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, reagiren viel leichter und rascher mit Phloroglucin und Salzsäure, als die Zuckerarten. Bringt man Phloroglucin mit Salzsäure und etwas Acetaldehyd zusammen, so entsteht sofort ein fleischrother Niederschlag.

Lävulinsäure giebt unter diesen Bedingungen keine Fällung. Dies ist von Wichtigkeit, da man Phloroglucin anwenden kann, um Furfurol in salzsäurehaltiger Lösung zu bestimmen<sup>2)</sup>, und da durch Destillation von Vegetabilien mit Salzsäure erhaltene Flüssigkeiten nach Versuchen von Tollens im Allgemeinen Lävulinsäure<sup>3)</sup> zu enthalten scheinen; würde auch diese von Phloroglucin mitgefällt, so würde man in solchem Falle das Furfurol nicht mit Phloroglucin bestimmen können.

Ueber die Condensationsproducte von eigentlichen Aldehyden mit Phloroglucin beabsichtige ich später zu berichten.

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1894, S. 1617.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 1894, S. 1163.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2912.

Bezieht man die oben angegebenen Condensationsproducte immer auf 3 Mol. Zucker plus 3 Mol. Phloroglucin, so ergibt sich folgende Regelmässigkeit.

3 Mol. Phloroglucin treten zusammen mit:

3 Mol. Arabinose oder Xylose	unter Austritt von 6 Mol. Wasser,
3 » Galactose » Mannose	» » » 8 » »
3 » Dextrose	» » » 9 » »
3 » Lävulose	» » » 10 » »

Es schien mir nicht unmöglich, dass auch ein Zucker existirte, von welchem 3 Mol. mit 3 Mol. Phloroglucin unter Austritt von 7 Mol. Wasser combinirt werden könnten; ich habe einen solchen aber nicht gefunden.

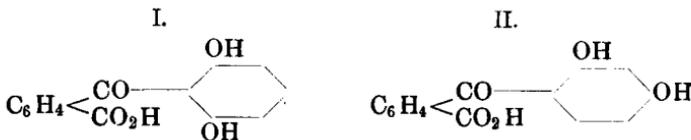
Alle im Vorstehenden beschriebenen Substanzen sind in der Kälte hergestellt und für die Analyse im Vacuum ohne jede Erwärmung bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden.

#### 6. C. Graebe: Ueber die Constitution des Fluoresceïns.

(Eingeg. am 7. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In den zahlreichen über Fluoresceïn in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten wird entsprechend der Ansicht von R. Meyer angenommen, dass der Methankohlenstoff zu einem der Hydroxyle der beiden Resorcine in Para- und zu dem andern in Ortho-Stellung stehe. Durch die Untersuchung von R. Meyer ist bestimmt bewiesen, dass dieses Kohlenstoffatom je einem der Hydroxyle der Resorcine benachbart ist, was von Baeyer schon als wahrscheinlich hingestellt wurde. Dagegen ist die Stellung des zweiten Hydroxyls nie experimentell ermittelt worden, sondern wurde nach Analogie mit der Constitution des Phenolphtaleïns als para angesehen.

Aus Versuchen, die in meinem Laboratorium über das Bayerische Monoresorcinphtaleïn gemacht wurden, scheint mir nun mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass diese aus Fluoresceïn durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Säure nach Formel I und nicht nach Formel II



aufzufassen sei. Trotz einer grossen Zahl von Versuchen gelang es nicht, dasselbe durch wasserentziehende Mittel in ein Dioxyanthra-