

97. Alexander Herzfeld: Ueber die spezifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einem Vortrag über Octacetylmaltose in der Sitzung der Chemical Society am 17. Januar 1895 haben die HH. Ling und Baker angegeben, dass ihre Untersuchungen in verschiedener Hinsicht zu andern Ergebnissen geführt haben, als wie diejenigen, welche ich seiner Zeit über die Substanz mitgetheilt habe.

Vergleicht man mit ihren Angaben diejenigen, welche sich in meiner Doctordissertation und der $2\frac{1}{2}$ Jahre später erschienenen Arbeit über Maltose und isomere Gluconsäuren finden, — letztere ist in Julius Kühn's Berichten 1881 veröffentlicht worden und später auch in Liebig's Annalen übernommen —, so findet man, dass die Herren Darstellungsweise und Formel der Octacetylmaltose, wie ich beide angegeben, adoptirt haben. Auch die Mittheilungen über die Eigenschaften der Substanz stimmen bis auf 2 Punkte mit den meinen überein.

Abweichungen finden sich nämlich im Schmelzpunkt, welchen ich in meiner Dissertation zu 154° uncorrectirt, später zu $150-155^{\circ}$ angebe, während Ling und Baker $158-159^{\circ}$ finden. Hr. Michaelis hat denselben neuerdings auf meine Bitte wiederholt ermittelt und ihn zu $156-157^{\circ}$ gefunden. Das sind Differenzen, wie sie täglich wiederkehren.

Ausserdem zeigt sich ein Unterschied in den Angaben betreffend die Drehung, welche die englischen Chemiker für Alkohol- und Chloroformlösung zu $\alpha_{(D)} 59.31$ bez. 62.22 ermittelten, während ich dieselben für die 0.1996 procentige Lösung der Substanz in Benzol zu 9.0 Theilstriche Ventzke gefunden habe, woraus sich mit Hülfe der Rimbach'schen Zahl 1 Kreisgrad = 0.344° Ventzke und dem

$$\text{Ausdruck } \alpha_{(D)} = \frac{100 \times \alpha}{1 \times c} \alpha_{(D)} = 77.6^{\circ} \text{ berechnet.}$$

¹⁾ Früher habe ich $\alpha_{(D)} = 81.18$ angegeben. Die Differenz rührt daher, dass ich damals allerwärts in der Rechnung 1 Kreisgrad = 0.3599° Ventzke gesetzt habe und nicht, wie üblich = 0.3455° Ventzkegrade. Auch bei Anwendung letzterer Zahl sind von späteren Forschern für Gluconsäure und Zuckersäure andere Werthe gefunden worden, was schon Tollens damit erklärt hat, dass bei meinen Versuchen theilweise Lactonbildung eingetreten war.

Grade diese Differenzen führten ihn zu der Entdeckung des Lactons der Zuckersäure. Zur Zeit als ich meine Arbeit ausführte, war der Begriff Lacton im heutigen Sinne noch unbekannt. Die erste bedeutsame Arbeit Fittig's über die neue Körperklasse kam in den Annalen ein Jahr später zur Ausgabe, als meine Arbeit über Maltose und Gluconsäuren in Julius Kühn's Berichten.

Die Ursache der grossen Differenz zwischen dem Befund der englischen Chemiker und dem meinen, beruht auf dem Einfluss des Lösungsmittels. Als solches ist das von mir benutzte Benzol übrigens weit geeigneter als Alkohol, mittels dessen sich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nur 1procentige Lösungen herstellen liessen, während der Körper in Benzol sich spielend löst.

Folgende Beobachtungen, welche die HH. Michaelis und Förster auf meine Bitte ausgeführt haben, zeigen dies.

Eine genaue, 2procentige Lösung von Acetylmaltose, Schmelzpunkt 156—157°, ergab unter verschiedenen Bedingungen im Lippich'schen Halbschattensaccharimeter die folgenden Ablenkungen, wobei $\alpha_{(D)}$ nach der Formel $\frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c}$ mittels des Rimbach'schen Factors berechnet ist.

- | | | | |
|----|--|-----------|-----------------------------|
| a) | Lösung in Benzol, gewöhnliches Gaslicht | . 8.9° | $\alpha_{(D)} = 76.54$ |
| b) | » » » Auerlicht | | 8.9° |
| | » » » Auerlicht und Chromat- | | |
| | auslöschung | | 8.8° $\alpha_{(D)} = 75.68$ |
| c) | » » Chloroform, Auerlicht | | 7.1° $\alpha_{(D)} = 61.01$ |
| d) | » » Chloroform, Gaslicht | | 7.1° $\alpha_{(D)} = 61.01$ |
| e) | 1procentige Lösung in Alkohol, Auerlicht | . 3.5° | $\alpha_{(D)} = 60.02$ |

Ling und Baker geben für Chloroformlösung $\alpha_{(D)} = 62.22$, für Alkohol = 59.31 an.

Die Uebereinstimmung mit meinem früheren Befunde zu 9.00 Ventzke, daraus $\alpha_{(D)} = 77.6$, ist somit sehr befriedigend.

Wünschenswerther als die Controle der optischen Eigenschaften der Substanz wäre die der Formel, welche keineswegs unzweifelhaft dasteht, da die damalige Methode der Bestimmung der Acetylgruppen in mehrfacher Hinsicht verbessert werden könnte.

Bei dieser Gelegenheit habe ich geprüft, in wie weit der Umrechnungsfactor 0.344 für die Lösung der Verbindung in Benzol zutrifft.

Es wurde für die 2procentige Lösung in Benzol im ursprünglichen Lippich'schen Apparat mit Natriumlicht ermittelt $\alpha = 2.94$.

Aus 8.8×0.344 ergibt sich $\alpha = 3.03$. Der richtige Factor wäre 0.334, denn $8.8 \times 0.334 = 2.94$.

Die Differenz zeigt, dass auf je 33 Grad $\alpha_{(D)}$ schon aus der Abweichung des Umrechnungsfactors sich eine Differenz von 1° gegenüber dem wahren Werth ergeben muss.

Da ich grade zu einem andern Zweck reine Maltose dargestellt hatte, haben wir auch mit dieser eine Reihe Beobachtungen, welche Mittel aus mindestens je 12 Ablesungen vorstellen, angestellt.

Maltose: Wasserbestimmung im Vacuumtrockenapparat.

1.7996 g Substanz gaben $0.1164 \text{ H}_2\text{O} = 5.91 \text{ pCt.}$

22.5816 g wasserfreie Substanz mit Wasser zu 200 g gelöst, zeigten $d_{20}^{20} = 1.04580$, berechnet für $d_4^{20} = 1.044$.

Die warm bereitete und erkaltete Lösung zeigte im Peters'schen Saccharimeter bei 20° C. (bei Anwendung eines Wassermantelrohres von 200 mm) eine Drehung von 93.90 Grad (Auerlicht mit Chromat-auslöschung).

Nach 24 Stunden wurde im selben Apparat bei 20° C. beobachtet 93.88 Grad , mit dem Factor 0.344, auf Kreisgrade berechnet giebt das 32.29 Kreisgrade . Daraus berechnet nach der Formel:

$$\alpha_{(D)} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p} \alpha_{(v)} \frac{20}{4} 136.99.$$

Am Lippich'schen¹⁾ Apparat wurde am gleichen Tage bei 20° C. beobachtet $\alpha = 32.60 \text{ Kreisgrade}$ (Natriumlicht). Daraus berechnet $\alpha_{(D)} \frac{20}{4} = 138.29$.

Dieser Werth stimmt vorzüglich überein mit demjenigen, welcher sich aus dem von Meissl angegebenen allgemeinen Ausdruck für die Drehung der Maltose berechnet ($\alpha_{(D)} = 140.375 - 0.01837 \text{ P} - 0.095 \text{ T}$) — vergl. Journal f. prakt. Chemie **25**, 120 — nämlich 138.27 und bietet somit eine Bestätigung der Richtigkeit der Meissl'schen Beobachtungen.

Ans den Beobachtungen am Saccharimeter mit Auerlicht und am Polarimeter ergibt sich für Maltose:

1 Kreisgrad = 0.347 Saccharimetergrade (Auerlicht mit Chromat).

Die Abweichung von der Rimbach'schen Zahl liegt hier grade in entgegengesetzter Richtung wie bei der Acetylmaltose.

Trotzdem also, wie ja schon längst von Landolt, Rimbach u. A. hervorgehoben ist, die Berechnung von $\alpha_{(D)}$ aus Beobachtungen am Saccharimeter mit gewöhnlichem oder Glühlicht unter Zuhilfenahme des Factors 0.344 nicht ganz genau ist, empfiehlt sich die Methode für Vergleichszwecke sowohl wegen der Bequemlichkeit, als auch wegen der grösseren Schärfe der Beobachtungen, die besonders bei schwach gefärbten Lösungen im Natriumlicht leicht ungenauer ausfallen. Selbstverständlich muss aber Art der Lichtquelle, des Lösungsmittels, sowie Concentration und Temperatur stets angegeben werden.

Schliesslich will ich erwähnen, dass die Arbeit, für welche ich die Maltose dargestellt hatte und welche das Studium der Acidylhydrazide derselben betrifft, dadurch eine unerwartete Wendung genommen hat, dass sich auch die Phenylhydrazone der Zucker als durch Benzaldehyd spaltbar erwiesen haben.

¹⁾ Es wurde das seiner Zeit, vom Verein f. Rübenzuckerindustrie angekaufte Instrument benutzt, welches Lippich 1887 der Naturforscherversammlung vorführte.

Man kann also für Zucker, welche beständige Phenylhydrazone geben, auch diese Verbindungen nach dem bekannten Verfahren mit Benzaldehyd zerlegen, um den Zucker dann auf einfache Weise zu gewinnen. Hr. A. Förster hat auf diese Weise im hiesigen Laboratorium bereits Mannose aus ihrem Phenylhydrizon dargestellt.

96. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Phenmiazin-derivate.

(Eingegangen am 4. März.)

In einer wie oben betitelten Abhandlung beschrieben die Herren Aug. Bischler und M. Lang unter anderen Substanzen der Miazinreihe zwei Körper, die mit den Namen Phen- β -äthyl- α -oxymiazin und Phen- β -isopropyl- α -oxymiazin belegt wurden¹⁾. Die Constitution dieser Substanzen wurde versinnlicht durch Formelbilder, welche identisch sind mit denjenigen, die meinerseits in einer der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 5. März 1894 vorgelegten, im Referatentheil dieser Berichte 27, 516 berücksichtigten Mittheilung als Ausdruck der aus Anthranilsäure und Propionamid resp. Isobutyramid entstehenden Condensationsproducte verwendet wurden.

Die Angelegenheit wäre keiner weiteren Erwähnung werth, falls die Eigenschaften der von den Herren Aug. Bischler und M. Lang beschriebenen Substanzen mit denjenigen meiner Körper übereinstimmend befunden wären. Dieses trifft aber nicht in vollem Maasse zu. Abgesehen von gewissen Unterschieden in Löslichkeitsangaben des Phen- β -äthyl- α -oxymiazins (bei mir als β -Aethyl- δ -oxychinazolin bezeichnet), die durch andere Anordnung der Versuche und verschiedene Interpretation des Beobachteten erklärt werden können, sind die Angaben über die Schmelzpunkte beider Substanzen abweichend.

Ich fand am β -Aethyl- δ -oxychinazolin Schmp. 225°, am β -Isopropyl- δ -oxychinazolin Schmp. 224°, die Herren Aug. Bischler und M. Lang beobachteten 227—228° resp. 195—196°, also besonders bei der letzteren Substanz ein bedeutender Unterschied von ca. 30°. Sollten sich diese Angaben bewahrheiten und nicht etwa auf einem Druckfehler beruhen, so würde man hier mit dem interessanten Fall einer Isomerie im Sinne der Ketodihydro- resp. Oxy-Formeln der Chinazoline zu thun haben.

Lemberg, 1. März 1895.

¹⁾ Diese Berichte 28, 284 u. 287.