

fügte und wird durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: Hg 23.02.
Gef. » » 23.72.

Das Salz bildet kleine weisse Krystalle, welche bei 105° schmelzen. Auch ein Golddoppelsalz lässt sich erhalten.

Ebenso wie auf Piperidin wirkt das Phosphoroxychlorid auch auf aliphatische Amine ein (primäre und secundäre) indem sowohl die Phosphorylverbindung als auch *n*-Oxychlorphosphine entstehen. Auch das Phosphorsulfochlorid ist mit in den Kreis der Untersuchung gezogen und liefert z. B. mit Diäthylamin merkwürdige, täuschend wie Campher riechende Körper.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt; ich möchte mir daher das skizzirte Gebiet nochmals ausdrücklich reserviren.

Rostock, den 30. April 1895.

209. Arthur R. Ling und Julian L. Baker: Ueber Octacetylmaltose.

(Eingeg. am 18. April.)

Unter diesem Titel haben wir in der Sitzung der Chemical Society am 17. Januar 1895 einen Vortrag gehalten ¹⁾. Derselbe ist später in Form einer kurzen Abhandlung herausgegeben worden ²⁾.

In dieser Mittheilung bringen wir experimentelle Thatsachen, welche uns zu der Schlussfolgerung führen, dass Herzfeld's Beschreibung der Octacetylmaltose nicht vollkommen genau ist ³⁾. Herr Herzfeld hat nun in ganz neuerer Zeit eine Abhandlung: »Ueber die spezifische Drehung der Acetylmaltose und Maltose ⁴⁾« veröffentlicht, in welcher er die Genauigkeit unserer Beobachtungen, so weit dieselben den Schmelzpunkt und das spezifische Drehungsvermögen der Octacetylmaltose betreffen, anerkennt. Er hat jedoch eines sehr wichtigen Punktes, auf welchen wir die Aufmerksamkeit gelenkt haben ⁵⁾, nicht Erwähnung gethan, nämlich dass er in seiner Originalmittheilung über diesen Gegenstand angegeben hat, die Octacetylmaltose sei in Chloroform unlöslich. Dass dies nicht der Fall ist, wird hinreichend bewiesen durch die Thatsache, dass Herzfeld in seiner letzten Ab-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1895, No. 146, S. 2.

²⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1895, 212.

³⁾ Diese Berichte 13, 267 und Ann. d. Chem. 220, 215.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 440. ⁵⁾ loc. cit.

handlung das spezifische Drehungsvermögen der in Chloroform gelösten Octacetylmaltose angiebt. Ferner hat Herzfeld ursprünglich gesagt, die von ihm dargestellte Verbindung besitze einen bitteren Geschmack, während unsere Substanz ganz geschmacklos war. Diese Abweichungen zusammen mit der Verschiedenheit der krystallographischen Daten, welche für unsere Substanz von Hrn. W. J. Pope festgestellt wurden, führen uns zu der Vermuthung, dass vielleicht Hr. Herzfeld ursprünglich eine andere Verbindung in Händen hatte, und wir würden daher für angezeigt halten, dass er, wenn möglich, sein ursprüngliches Präparat an Neuem prüfte.

Hr. Herzfeld bestätigt praktisch in seiner letzten Abhandlung unsere Beobachtungen bezüglich des spezifischen Drehungsvermögens, aber er sagt: »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.

Was nun das Wünschenswerthe einer genauen Bestimmung der Acetylgruppen in solchen Verbindungen betrifft, so stimmen wir darin mit Hrn. Herzfeld überein, wenn er aber unsere Abhandlung vollständig gelesen hätte, so würde er gesehen haben, dass wir Acetylbestimmungen ausgeführt und ausserdem Raoult's Methode angewandt haben, um die Formel unserer Substanz festzustellen. Unser Resultat war eine Bestätigung der früher von Hrn. Herzfeld aufgestellten Formel, nämlich der einer Octacetylhexabiose.

Die Methode, welche wir zur Bestimmung der Acetylgruppen benutzten, haben wir an den Acetylderivaten anderer Zucker geprüft und gefunden, dass sie in allen Fällen vollkommen zufriedenstellende Resultate liefert. Die Substanz wird in einer Lintner'schen Flasche mit Normalsalzsäure auf 100° erhitzt, die entsprechende Menge Normalalkali zufließen gelassen und die Essigsäure mit $\frac{1}{10}$ normaler Barytlösung und Phenolphtaleïn titrirt.

Herzfeld zeigt, dass bei seiner früheren Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens der Octacetylmaltose in Benzol ¹⁾

¹⁾ In unserer Abhandlung haben wir gesagt, Herzfeld's Bestimmung sei in alkoholischer Lösung ausgeführt worden. Bei einer erneuten Durchsicht der Herzfeld'schen Abhandlung (Ann. d. Chem. 220, 216) finden wir jedoch, dass Benzol als Lösungsmittel angewandt wurde. Auf S. 219 von Herzfeld's Abhandlung liest man jedoch Folgendes: »Acetylglucose ist in Alkohol leichter löslich als die Maltoseverbindung, schmilzt 22° niedriger und besitzt ein geringeres Ablenkungsvermögen des polarisirten Lichts als letztere. Eine Untersuchung der Lösung der Substanz ergab einen Ablenkungswinkel von $[\alpha]_D = +22.5$. Acetylmaltose zeigte bei Anwendung desselben Lösungsmittels eine spezifische Rotation von $[\alpha]_D = +81.18^{\circ}$. Wir nehmen daher an, dass das hier angewandte Lösungsmittel Alkohol war.

der falsche Factor bei der Umrechnung Ventzke'scher Grade in Kreisgrade angewandt war und dass bei Benutzung des Rimbach'schen Factors 0.344 ein Werth $[\alpha]_D = + 77.6$ erhalten wird. Er bestätigt unsere Werthe für das specifische Drehungsvermögen der Octacetylmaltose in Chloroform und Alkohol und stellt fest, dass das angewandte Lösungsmittel von grossem Einfluss auf die erhaltenen Werthe ist.

Wir möchten betonen, was von Landolt ¹⁾ gegen die Anwendung von Apparaten mit Quarzkeil-Compensation für wissenschaftliche Bestimmungen gesagt worden ist. Herzfeld zeigt in der That, dass der Rimbach'sche Factor, welcher den bei mehreren Kohlehydraten erhaltenen Durchschnittswerth darstellt, bei Anwendung einer Benzollösung von Octacetylmaltose nicht richtig ist. Wir gehen noch weiter und stellen im Lichte unserer neueren Bestimmungen mit derselben Substanz — Octacetylmaltose — fest, dass dieser Factor je nach der Natur des Lösungsmittels und vielleicht sogar mit der Concentration zu variiren scheint. Unsere Bestimmungen sind in Form einer Tabelle aufgezeichnet; sie rechtfertigen vollkommen, was Landolt gegen die Anwendung von Apparaten mit Quarzkeil-Compensation für wissenschaftliche Untersuchungen gesagt hat.

Lösungsmittel	Concentration	Ableseung am Laurent'schen Polarimeter (200 mm)	$[\alpha]_D$	Ableseung am Halbschattensaccharimeter (200 mm)	Factor. Verhältniss von Ventzke-Graden zu Bogengraden (Natrium-Licht)
Chloroform	2.024	2.56 ⁰	63.24	7.3	0.3506
»	2.184	2.76 ⁰	63.18	7.9	0.3493
»	4.018	4.95 ⁰	61.56	14.2	0.3487
Benzol	1.961	2.98 ⁰	75.98	8.6	0.3455
»	1.995	3.05 ⁰	76.44	8.8	0.3464

Chemical Laboratory, London Beetrost Sugar Association.
11. April 1895.

¹⁾ Diese Berichte 21, 194.