

tropfenweise Brom, bis keine Reaction mehr erfolgt, und erwärmt alsdann zur Entfernung des Bromwasserstoffs auf kochendem Wasserbad, so entsteht ein zweites Bromderivat, das 1 Atom Brom weniger enthält. Diese zweite Verbindung besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}Br_2O_3$ und ist von dem Kipping'schen π -Dibromcamphersäureanhydrid ¹⁾ (Schmp. 210⁰) verschieden.

Permanganat sowohl wie Alkali gegenüber verhält sie sich wie der 3 Bromatome enthaltende Körper, mit dem Unterschiede allerdings, dass die Lösung in verdünntem Alkali unter Bromwasserstoffabspaltung fast augenblicklich erfolgt.

Durch Verreiben des vom Bromwasserstoff befreiten Bromproductes mit Sprit bleibt dasselbe als weisses Pulver zurück, das, aus Sprit umkrystallisirt, lange, glänzende, bei 137 — 138⁰ schmelzende Nadeln bildet.

$C_{10}H_{12}Br_2O_3$. Ber. C 35.29, H 3.60, Br 47.06.
Gef. » 35.24, 35.11, » 3.70, 3.67, » 46.86, 47.07.

557. Oscar Piloty: Ueber eine neue Totalsynthese des Glycerins und des Dioxyacetons.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich in Gemeinschaft mit O. Ruff Versuchsveröffentlicht, die von dem Nitroisobutylglycerin, $(CH_2.OH)_2C.NO_2$, ausgingen. Diese Substanz war früher von L. Henry³⁾ durch Synthese aus Formaldehyd und Nitromethan erhalten worden. Jener Nitrokörper wurde in die entsprechende Hydroxylaminverbindung $(CH_2.OH)_2C.NH.OH$ übergeführt und durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd verwandelte sich diese Base, unter Verlust eines Kohlenstoffatoms als Formaldehyd, in das Oxim des Dioxyacetons $(CH_2.OH)_2C:N.OH$. Es gelang mir nun, aus diesem Oxim das reine krystallisirte Dioxyaceton selbst zu gewinnen. Brom wirkt nämlich auf das Oxim in wässriger Lösung nach folgender Gleichung ein:

$$2 (CH_2.OH)_2C:N.OH + 2 Br_2 + H_2O = 2 (CH_2.OH)_2CO + N_2O + 4 HBr.$$

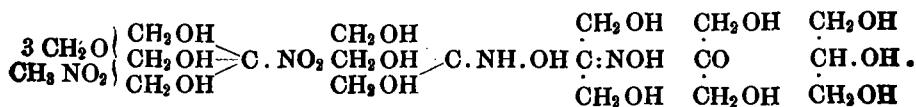
¹⁾ Kipping, Chem. News 72, 315. C. B. 1896, I, 308.

²⁾ Diese Berichte 30, 1656.

³⁾ L. Henry, Bull. acad. belg. [3], XXX, no. 7, 25. Es ist mir eine Freude, in Bezug auf die Bemerkung Hrn. Henry's in diesen Berichten (30, 2206) mittheilen zu können, dass ich mich mit dem Entdecker der hochinteressanten Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Nitrokohlenwasserstoffen in befriedigender Weise brieflich auseinander setzen konnte.

Die Reaction verläuft quantitativ im Sinne dieser Gleichung, und man erhält unter diesen Umständen schliesslich das Dioxyaceton als einen Syrup, welcher verhältnissmässig leicht vollständig krystallisirt.

Das Keton kann durch Reduction mit Natriumamalgam glatt in Glycerin übergeführt werden, und es ist mit diesem Schritt eine neue totale Synthese jenes für den Haushalt der Natur so ausserordentlich wichtigen Körpers vollendet. Die einzelnen Phasen dieser Synthese erlaube ich mir in Formelbildern aneinander zu reihen:



Die einzige bisher bekannte Totalsynthese des Glycerins ist auf einem anderen Wege in den Jahren 1872 und 1873 Friedel und Sylva¹⁾ gelungen. Diese Forscher gingen von dem aus der Essigsäure gewinnbaren Aceton aus und die Synthese führte wie bekannt über den Isopropylalkohol, das Propylen und Trichlorpropan zum Glycerin selbst.

Ist durch diese Friedel-Sylva'sche Synthese auch die Brücke schon geschlagen worden für den totalen Aufbau aller vom Glycerin sich ableitenden Stoffe, so gewinnt die neue Reactionsfolge doch eine specielle Bedeutung dadurch, dass sie, ausgehend vom Formaldehyd, sich vielleicht dem natürlichen Bildungsprocesse der Zuckerarten nähert und eine neue Synthese der einfachsten Ketose, eines Bausteines von fundamentaler Bedeutung für diese Körperklasse in sich schliesst.

Das Dioxyaceton ist diejenige Triose, welche beim Aufbau der Fructose die Ketogruppe in das neue Molekül mitbringt und dieser Verbindung den Charakter eines Zuckers verleiht. Es ist deshalb diese Substanz von nicht geringem Interesse, und schon längere Zeit liegen die Versuche, dieselbe zu gewinnen, zurück.

van Deen²⁾ muss als derjenige Forscher betrachtet werden, welcher zuerst eine höchst wahrscheinlich Dioxyaceton enthaltende Substanz beobachtete. Später wurde von Grimaux³⁾ durch Oxydation von Glycerin mit Platinmohr und Sauerstoff ein zuckerähnlicher Syrup gefunden, welcher gärfähig war und neben der gärfähigen Substanz wahrscheinlich Dioxyaceton enthielt. Gleichzeitig mit Grimaux gelang es E. Fischer und Tafel⁴⁾, durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure und mit Brom Producte zu erzielen,

¹⁾ Compt. rend. 74, 805, (1872) und 76 1594, (1873).

²⁾ Vergl. die Darstellung E. Fischer's diese Berichte 27, 3197.

³⁾ Compt. rend. 104, 1276; vergl. diese Berichte 20, 3384.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 1088, 3384 und 21, 2634.

welche alle Eigenschaften der Zuckerarten besaßen und gleichzeitig waren es die letzteren Forscher, welche den Beweis erbrachten, dass in allen jenen Fällen, neben etwas Glycerinaldehyd, das Dioxyaceton gebildet worden war. Fischer und Tafel nannten den Syrup, welchen sie aus dem Einwirkungsproduct von Bromdampf auf Bleiglycerat isoliren konnten, Glycerose. Dieses Product enthielt nur geringe Mengen Glycerinaldehyd, lieferte dagegen reichliche Mengen Glycerosazon und durch Anlagerung von Blausäure nicht unerhebliche Quantitäten von Trioxyisobuttersäure. Die genannten Forscher zogen daraus den Schluss, dass der grösste Theil der in der »Glycerose« enthaltenen reducirenden Substanz aus Dioxyaceton bestände. Nach meinen Erfahrungen, die ich rechnerisch verfolgen konnte, nachdem ich das reine Dioxyaceton in krystallisirtem Zustande erhalten hatte, enthält die Glycerose etwa 58 pCt. Dioxyaceton neben anderen, noch unbekanntem Producten, wie folgende Thatsachen beweisen.

Man erhält nämlich aus 1000 g Bleiglycerat ca. 90 g Glycerosesyrup. Diese Quantität liefert etwa 50 g Dioxyacetoxim. Wenn man nun annimmt, dass man aus dem Oximsyrup nur etwa $\frac{4}{6}$ der wirklich vorhandenen Menge krystallisirt erhält, so kann man die vorhandene Menge auf 55 g schätzen. Dies entspricht einer in 90 g Glycerose enthaltenen Menge von 47 g, d. i. 52 pCt. Dioxyaceton. Diese annähernde Schätzung wird bestätigt durch die Bestimmung des Reductionsvermögens. Die gleichen Gewichtsmengen Dioxyaceton und Traubenzucker reduciren Fehling'sche Lösung unter den gleichen Umständen fast gleich stark. 90 g Glycerosesyrup reduciren diese Oxydationsflüssigkeit im Mittel so stark, als ob sie 53 g Traubenzucker oder als ob sie 53 g Dioxyaceton enthielten. Wenn man das gesammte Reductionsvermögen auf die Rechnung des Dioxyacetons setzt, so enthält also der Glycerosesyrup 58 pCt. Dioxyaceton. Dieser Umstand erklärt es auch, warum es mir nicht gelungen ist, durch Eintragen von Krystallen des Dioxyacetons aus der Glycerose direct diese Ketose durch Krystallisation zu gewinnen.

G. Kalischer¹⁾ beschreibt das Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Diamidoaceton als eine braune, sehr hygroskopische Masse. Er hat aus diesem Product Glycerosazon vom Schmp. 131° erhalten, woraus er schliesst, dass jene Masse Dioxyaceton sei. Ich habe diese Versuche nicht wiederholt, und da Hr. Kalischer keine Angaben über die Reductionskraft des Productes gegenüber Fehling'scher Lösung und über die Ausbeute an Glycerosazon machte, so fehlt ein Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Grades von Reinheit jener braunen Masse oder des Gehaltes derselben an Dioxyaceton.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1519.

Die Methode, deren ich mich bediente, um aus dem Dioxyacetoxim das Dioxyaceton selbst zu isoliren, scheint, wie ich mich durch qualitative Versuche überzeugt habe, allgemeiner anwendbar zu sein, und sie bietet vielleicht die Mittel, um dort, wo es bisher noch nicht gelungen ist, die Zuckerarten im krystallisirten Zustand zu erhalten.

Bei anderen Oximen verläuft diese Reaction nicht in demselben Sinne wie beim Dioxyacetoxim. Man erhält hier blaue Verbindungen, die eine Nitrosogruppe zu enthalten scheinen, und scharf riechende, farblose, flüchtige Oele, welche möglicherweise als Analoga zu den von Möhlau gefundenen Unterchlorigsäureestern von Oximen zu betrachten sind. Ich hoffe, über diese Versuche in kurzer Zeit Näheres berichten zu können.

Dioxyaceton.

10 g Dioxyacetoxim werden in 100 ccm Wasser aufgelöst und in die Lösung 15 g Brom so schnell eingetragen, dass die Temperatur sich bis höchstens 40° steigert. Die Flüssigkeit nimmt bei der ersten Portion Brom eine schwache blaugrüne Färbung an, die jedoch sehr bald verschwindet. Das Brom wird beim Umabütteln sehr rasch aufgenommen unter bedeutender Wärmebildung und heftiger Gasentwicklung. Dieses Gas unterhält, von den mitgerissenen Dämpfen befreit, lebhaft die Verbrennung und ist demnach Stickoxydul. Nachdem alles Brom eingetragen ist, wird die farblose Lösung 4 Minuten auf dem Wasserbade auf 40° erhalten; es ist dann der von der Flüssigkeit ausgehende scharfe Geruch fast vollständig verschwunden. Hierauf wird abgekühlt und die entstandene Bromwasserstoffsäure durch in Wasser aufgeschlämmtes Bleicarbonat weggenommen. Das Filtrat von den Bleisalzen wird schnell mit wenig Silberoxyd geschüttelt, bis eine Probe keine Reaction mehr auf Bromwasserstoff ergibt, schnell filtrirt und das Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das klare und völlig farblose Filtrat wird sofort im Vacuum bei 30° (Badtemperatur) vollständig eingedampft. Es hinterbleibt ein ganz farbloser, wasserklarer Syrup, der in 30 ccm absolutem Alkohol aufgenommen wurde. Die alkoholische Lösung wird mit 90 ccm Aether in kleinen Portionen versetzt. Es fallen weisse amorphe Flocken aus, die sich zu einem Syrup verdichten. Der Letztere wird nochmals in wenig Alkohol gelöst und mit der dreifachen Menge Aether gefällt. Es fallen nur noch wenige Tropfen eines immer noch Fehling'sche Lösung reducirenden Syrups aus. Die vereinigten alkoholisch-ätherischen Lösungen werden bei Zimmer-temperatur im Vacuum eingedampft, wobei ein farbloser Syrup hinterbleibt, der im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden vollständig zu einer weissen harten Krystallmasse von reinem Dioxy-

aceton erstarrt. Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie; mithin verläuft die Zersetzung des Oxims mit Brom quantitativ in dem durch die oben angegebene Gleichung ausgedrückten Sinne. Einen kleinen Verlust, der durch Polymerisation des Dioxyacetons verursacht wird, kann man kaum vermeiden. Dieser Verlust steigert sich mit der Steigerung der verarbeiteten Quantitäten d. h. der zum Eindampfen der wässrigen Lösung erforderlichen Zeit.

Das Dioxyaceton schmeckt süß und bewirkt auf der Zunge ein Gefühl starker Kühlung. Es löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in heissem Aceton, sehr schwer in warmem Aether und gar nicht in Ligroin. Aus viel siedendem Aceton kann das Dioxyaceton umkrystallisirt werden. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es beim langsamen Erkalten in prismatischen, flachen Tafeln mit häufig sehr steilen Pyramidenflächen, die sich oft zu compacten Aggregaten oder Spiessen von beträchtlicher Länge zusammenlegen und anscheinend dem monoklinen System angehören.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, schmilzt das Keton zwischen 68 und 75°. Dieser unscharfe Schmelzpunkt ist nicht durch Verunreinigungen der Substanz zu erklären; vielmehr glaube ich dieses Verhalten auf Polymerisations-Erscheinungen, welche schon bei dieser Temperatur stattfinden, zurückführen zu müssen; denn ich konnte selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren keinen scharfen Schmelzpunkt erzielen; derselbe wird immer unschärfer und die obere Grenze rückt immer mehr in die Höhe. Auf das Verhalten des Dioxyacetons beim Erhitzen werde ich übrigens weiter unten noch näher eingehen.

Die Analyse bestätigt die Reinheit der Substanz.

$C_3H_6O_3$. Ber. C 40.00, H 6.66.
Gef. » 39.96, 39.78, » 6.83, 6.53.

Mit Phenylhydrazin und Essigsäure erhält man aus der wässrigen Lösung ein Osazon, das bei 132° schmilzt und aus Benzol in länglichen, prismatischen, concentrisch gruppirten Blättchen krystallisirt, das somit mit dem von E. Fischer und Tafel aus Glycerose und von mir und O. Ruff aus dem Oxim erhaltenen Osazon identisch ist. Die Substanz enthielt 20.95 pCt. N, für Glycerosazon berechnet sich 20.9 pCt.

Fehling'sche Lösung wird von Dioxyaceton schon in der Kälte stark reducirt. In der Hitze reducirt der Zucker in 1-procentiger Lösung Fehling's Flüssigkeit ungefähr ebenso stark wie die gleiche Gewichtsmenge Traubenzucker unter denselben Umständen.

Von einer nach Soxhlet bereiteten Fehling'schen Lösung indicirt ein bei der Titration einer 1-procentigen Traubenzucker-Lösung verbrauchter Cubikcentimeter 4.75 mg Traubenzucker. Von Dioxy-

aceton, in ebenfalls 1-procentiger Lösung, verbrauchten 4.821 mg 1 ccm Fehling'sche Lösung. Demnach reducirt 1 g Traubenzucker so stark wie 1.015 g Dioxyaceton. Die Wägung der abgeschiedenen Mengen Kupferoxyd ergab dass 1 g Traubenzucker 1.5046 g Kupferoxyd, 1 g Dioxyaceton dagegen 1.7114g Kupferoxyd abgeschieden hatten. Daraus berechnet sich, dass 1 g Traubenzucker so stark reducirt, wie 0.88 g Dioxy aceton. Nimmt man das Mittel aus beiden Bestimmungen, die beide nicht ganz genau sein konnten, wegen Mangels an der für ganz genaue Bestimmungen nöthigen Menge Materials, so ergibt sich endgültig, dass 1 g Traubenzucker so stark reducirt, wie etwa 0.947 g Dioxyaceton. Man kann demnach sagen, beide Zucker reduciren Fehling'sche Lösung unter den gleichen Umständen annähernd gleich stark.

Von Bierbefe wird Dioxyaceton nicht vergobren. Nach 12-stündigem Stehen mit Hefe bei 30° hatte sich noch keine Kohlensäure entwickelt, während ein Controllversuch mit Traubenzucker in lebhaftes Gährung gerathen war. Nach 36 Stunden war zwar etwas Kohlensäure gebildet worden, aber die Lösung reducirte Fehling's Flüssigkeit in der Kälte noch stark.

Lässt man den Dioxyacetonsyrup längere Zeit stehen, ohne ihn durch Eintragung eines Krystalles oder Reiben mit dem Glasstab zum Krystallisiren anzuregen, so trübt er sich unter Ausscheidung von weissen Krystallen, die nicht Dioxyaceton sind; dieselbe Verbindung wurde erhalten, wenn man die Ketose aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren suchte. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt zwar anfangs wieder Dioxyaceton heraus; jedoch verschwinden die Krystalle bald wieder, und es hinterbleibt beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure ein Syrup, der nach längerer Zeit jene Krystalle ausscheidet. Die neue Verbindung kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden; sie erscheint aus diesem Lösungsmittel in kleinen Stäbchen, die sich zu unregelmässigen Aggregaten zusammenlegen und unscharf gegen 155° schmelzen, nachdem sie schon weit früher zu sintern begonnen haben, die süß schmecken und Fehling'sche Lösung in der Hitze reduciren.

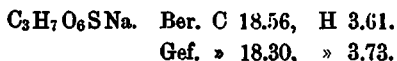
Dampft man die Lösung des Dioxyacetons im Vacuum bei 65—70° ein, so hinterbleibt eine weisse feste Masse, welche das Aussehen von roher Stärke hat. Die Substanz löst sich nur sehr langsam in kochendem Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol. Von verdünnten Säuren wird sie in der Wärme zu einer trüben Flüssigkeit aufgelöst und die alkalisch gemachte Lösung reducirt alkalisches Kupferoxyd dann schon in der Kälte.

Die beiden eben genannten Verbindungen sind Polymerisationsproducte oder Anhydride des Dioxyacetons, welche sich schon bei relativ niederen Temperaturen bilden. Ich habe dieselben hier er-

wähnt, weil sie zur Charakteristik des Dioxyacetons beitragen. Beide Substanzen sind wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht; ich hoffe aber in kurzer Zeit Näheres darüber mittheilen zu können.

Hat sich das Dioxyaceton durch die soeben beschriebenen Eigenschaften als den Zuckerarten mit 6 Kohlenstoffatomen nahe verwandt erwiesen, ebenso wie etwa die Pentosen, so charakterisirt die Einwirkung von Natriumbisulfit diesen Körper als ein echtes Derivat des Acetons. Das Keton liefert mit dem genannten Salz eine additionelle wohlcharakterisirte Verbindung.

Bisulfit-Verbindung des Dioxyacetons. 1 Theil Dioxyaceton wurde in 2 Theilen Wasser aufgelöst und dazu 1.15 Theile Natriumbisulfit in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt. Das Gemisch wurde nach und nach mit 6 Theilen absolutem Alkohol versetzt; es fällt ein farbloser Syrup aus, der beim Reiben mit dem Glasstab sehr bald krystallinisch erstarrt. Aus einer kochenden Mischung von 1 Theil Wasser und 3 Theilen absolutem Alkohol krystallisirt das Salz in feinen, sternförmig gruppirten Nadelchen. Nach 2-maligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Mit Säuren gekocht entwickelt die Verbindung schweflige Säure. Die Analyse ergab:



Reduction des Dioxyacetons zu Glycerin. 5 g Dioxyaceton wurden mit 21 g krystallisirtem käuflichem Aluminiumsulfat in 150 ccm Wasser gelöst. In die auf 0° abgekühlte Lösung wurden allmählich, anfangs sehr langsam, später etwas rascher, 170 g 2 $\frac{1}{2}$ -proc. Natriumamalgam eingetragen. Zu Anfang entwich etwas Wasserstoff, später aber wurde derselbe vollständig absorbirt. Nachdem diese Quantität Natriumamalgam verbraucht war, reducirte die Lösung Fehling's Flüssigkeit kaum mehr. Die neutrale Flüssigkeit wurde durch Filtration und Auspressen von Aluminiumhydroxyd getrennt und auf dem Wasserbad eingedampft, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat erfolgte und dann in absoluten Alkohol gegossen. Die vom Natriumsalz filtrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen einen schwach braun gefärbten Syrup von stark süßem Geschmack. Dieser Syrup ist Glycerin. Mit KHSO_3 erhitzt liefert er reichliche Mengen Acrolein.

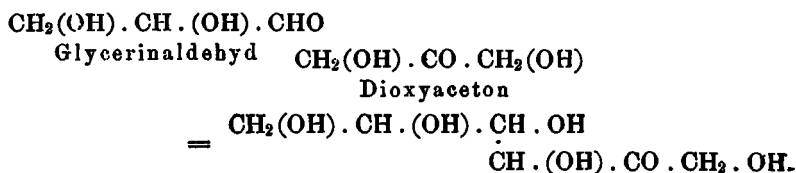
Zur ferneren Identificirung wurde der Syrup nach der Schotten-Baumann'schen Reaction durch Schütteln mit überschüssiger Natronlauge und der 6-fachen Menge Benzoylchlorid in das Tribenzoïn des Glycerins übergeführt. Dasselbe krystallisirte aus Ligroïn in langen Nadeln, welche den für diese Verbindung charakteristischen Schmelz-

punkt 76^o hatten. Die Analyse bestätigte endlich ebenfalls die Identität.

C₂₄H₃₀O₆. Ber. C 71.28, H 4.95.
Gef. » 71.07, » 5.12.

Es ist nicht zweifelhaft, dass die hypothetische Behandlung die Lösung der physiologischen Fragen nur wenig fördert, dass es vielmehr lediglich die Thatsachen sind, welche diese Aufgabe erfüllen. Wenn ich trotzdem hier den Boden der Hypothese betrete, so geschieht dies in dem Glauben, eine experimentell gefundene Thatsache in eine nicht unwahrscheinliche Beziehung zu einem physiologischen Vorgang bringen zu können.

Wenn man den Formaldehyd als das erste Assimilationsproduct der Kohlensäure in den Pflanzen betrachtet, und annimmt, dass durch Condensation daraus die Zuckerarten gebildet werden, wie dies seit der von v. Baeyer ausgesprochenen Hypothese von vielen Pflanzenphysiologen und Chemikern geschieht, so kann man, um das Auftreten von Fructose neben Glucose in einfacher Weise zu erklären, weiter annehmen, dass die Condensation des Formaldehyds zunächst bei den beiden Triosen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton Halt macht und dass durch Condensation von Glycerinaldehyd einerseits und Dioxyaceton andererseits die Fructose erzeugt wird, wie es das folgende Bild veranschaulicht:



Dem Hinweis E. Fischer's¹⁾ darauf, dass es vielleicht zur Aufklärung des Assimilationsprocesses beitragen könnte, in den grünen Pflanzentheilen nach Glycerose zu suchen, scheint mir eben dieselbe Annahme zu Grunde zu liegen, und diese letztere ist zur Erklärung der Fructosebildung auch in das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson übergegangen.

Stimmt man diesen Voraussetzungen bei, so würden für die Bildung der beiden Triosen zwei verschiedene Arten von Condensation des Formaldehyds anzunehmen sein. Die eine würde über den Glycolaldehyd zum Glycerinaldehyd führen, bei der anderen würden gleichzeitig 2 Moleküle Formaldehyd mit einem dritten reagiren und zur Entstehung des Dioxyacetons Veranlassung geben.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2138.

Es ist bisher nicht gelungen, die Condensation des Formaldehyds so zu leiten, dass dieselbe bei einem Zucker mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen stehen geblieben wäre. Die soeben beschriebene Synthese des Dioxyacetons ist aber eine solche Condensation des Formaldehyds, welche zu einem Zwischengliede mit 3 Kohlenstoffatomen führen musste. Dies ist freilich auf eine Weise geschehen, welche in der Pflanze sicher nicht stattfindet, und es wäre ein schwerer Irrthum, zu glauben, durch dieses Ergebniss seien die oben gemachten Annahmen wesentlich besser fundirt als bisher. Lediglich die eine Thatsache ist neu gewonnen, dass man experimentell die Condensation des Formaldehyds zu einem Zucker mit 3 Kohlenstoffatomen, der möglicherweise auch in der Pflanze zum Aufbau der Fructose dient, führen konnte.

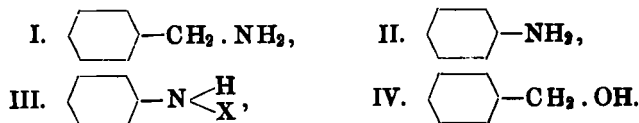
Sollte es aber gelingen, und dazu scheinen jene Versuche einzuladen, auf eine Weise die Condensation des Formaldehyds zu Dioxyaceton zu bewerkstelligen, die der Arbeitsweise der Pflanze verwandter wäre, als diejenige mit Nitromethan, so könnte darin allerdings ein Argument erblickt werden, welches die oben gemachten Annahmen wahrscheinlicher machen würde; denn auch in dem Umstand, dass in der Natur vorwiegend Zuckerarten mit einem Multiplum von 3 Kohlenstoffatomen producirt werden, könnte man eine Stütze der Annahme erblicken, dass der Bildung der natürlichen Zuckerarten diejenige des Glycerinaldehyds und Dioxyacetons vorausgehe.

558. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
XXIV ¹⁾. Das Benzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. December.)

Die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des Benzylamins (I) mit den α -Bromfettsäureestern sollten Material liefern zum Vergleich mit den in den früheren Abhandlungen aufgeführten, primären, phenylirten Basen (II), mit den später zu beschreibenden secundären Basen (III) und dem gleichfalls studirten und mit den Phenolen verglichenen Benzylalkohol (IV).



¹⁾ XXIII. Abhandlung: Diese Berichte 30, 2926.