

11. W. Will und F. Lenze: Nitrirung von Kohlehydraten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. December 1897 von W. Will.)

Es ist allgemein bekannt, dass, seitdem im Jahre 1846 Schönbein die Schiessbaumwolle kennen gelernt, man sich fortgesetzt bemüht hat, sie in einem zur Verwendung für Schiess- und Sprengzwecke im Grossen geeigneten Zustande zu erhalten, und dass es allmählich gelungen ist, die Haltbarkeit des Materials wesentlich zu vervollkommen. Die grossen Explosionen, welche in den Pulvermagazinen bald nach der ersten Verwerthung der Schiesswolle als Treibmittel in Folge einer allmählichen Zersetzung dieser Substanz bei der Lagerung stattfanden, sind, trotzdem man jetzt ganz allgemein Schiesspulver für militärische Zwecke unter Benutzung von Schiesswolle fertigt, seit langer Zeit ausgeblieben.

Jeder aber, der sich mit der Herstellung nitrirter Cellulose beschäftigt, weiss, dass es heute noch nicht immer ganz leicht und einfach ist, ein unzweifelhaft stabiles Product zu erhalten, trotz der Methoden des Zerkleinerns in Holländern nach Abel's Vorschlag und des Waschens mit warmem Wasser. In vereinzelten Fällen entsteht beim Nitriren der Baumwolle ein Product, welches im Vergleich mit unter anscheinend gleichen Bedingungen hergestellten Proben einen unverhältnissmässig grossen Aufwand an Anzahl und Zeit der Waschen bedarf, um die gewünschte Haltbarkeit zu erreichen. Ein solches Verhalten kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen sein.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass Verschiedenheiten oder Verunreinigungen der in Anwendung gekommenen Cellulose von Einfluss sind, welche chemischer Untersuchung bis jetzt schwer zugänglich sind, so lange die chemische Natur der Cellulose nicht genauer aufgeklärt ist, als dies heute der Fall ist. Es können auch bei dem Process der Nitrirung selbst Nebenreactionen eintreten, da ja das Cellulosemolekül relativ leicht unter dem Einfluss von Reagentien, wie verdünnte warme Säuren oder Alkalien, gespalten wird, bei einer Fabrication im Grossen aber solche Bedingungen, wie locale Verdünnung der Säuren und locale Temperaturwechsel, wohl nicht immer vermieden werden können. Ueber die hierbei eintretenden chemischen Prozesse ist wenig bekannt. Man nimmt an, dass so zersetzlichere Nitrirproducte entstehen, aber welcher Natur dieselben sind, ist noch nicht untersucht. Das Material, welches man erhält, wenn man unstabile Nitrocellulosen extrahirt, ist meist wenig eintönig für eine chemische Untersuchung, es stellt gefärbte, amorphe, chemisch kaum trennbare Gemenge verschiedener Substanzen dar, welche leicht salpetrige Säure abspalten. Die Reductionsproducte oder Endproducte weitergehender Zersetzung liefern Zucker, Oxalsäure etc.

Die Cellulose selbst liefert mit verdünnten Säuren Zucker, daher ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich bei der Nitrirung der Cellulose als Nebenproduct häufig nitrirte Zucker oder Nitrirungsproducte ähnlicher bei der Hydrolyse der Cellulose entstehender Spaltungsproducte bilden und dass diese einer nicht sehr sorgfältig nitrirten Cellulose in nicht unwesentlichen Mengen beigemischt sind¹⁾.

Als Beitrag zur Lösung der vorstehend erwähnten Fragen war eine genauere Kenntniss der Eigenschaften der reinen Nitrirungsproducte der Zucker und verwandter Kohlehydrate von Interesse, und wir haben deshalb solche Producte etwas umfangreicher untersucht.

Bis jetzt sind die Kenntnisse dieser Körper noch sehr lückenhaft. Man weiss schon aus den Untersuchungen von Schönbein, Sobrero, Reinsch, dass aus Trauben- resp. Rohr-Zucker mit Salpetersäure ohne Gasentwicklung klebrige, in Wasser unlösliche Massen entstehen, welche in der Kälte fest und brüchig, in der Wärme knetbar sind und erhitzt ohne Rückstand verpuffen. Später sind dann auch von Anderen ähnliche Angaben gemacht worden²⁾.

Es ist ferner von Reinsch aus Milchzucker ein krystallisirter Salpetersäureester dargestellt worden. Die Angaben über die Eigenschaften und Zusammensetzung sind mangelhaft, zum Theil unrichtig; Analysen fehlen ganz oder, wo solche sich fanden, deckten sich die Resultate vielfach nicht mit den von uns in der vorläufigen Prüfung erhaltenen Zahlen, sodass eine Revision dieser Arbeiten nothwendig erschien.

Es sind deshalb die verschiedenen, hier zur Verfügung stehenden Repräsentanten der Zuckergruppe nitrirt, die entstandenen Ester sorgfältig gereinigt und dann näher studirt worden.

Im Allgemeinen wurde dabei so verfahren, dass die möglichst reine, trockne, feingepulverte Substanz in auf 0° abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 eingetragen und so gelöst wurde und hierauf tropfenweise kalte concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 zu der durch Eiswasser gekühlten salpetersauren Lösung zugegeben wurde. Hierbei entsteht nach einiger Zeit, bei einigen Zuckern rascher, bei anderen langsamer, Trübung und Abscheidung von Oeltropfen oder zuweilen (z. B. bei der Rhamnose) eines festen Niederschlags. In der Regel wurden auf 1 g des Zuckers 10 ccm

¹⁾ Vgl. auch: W. Will, diese Berichte 24, 400.

²⁾ Rohrzucker: Sobrero, Ann. d. Chem. 64, 398; Schönbein, Jahresber. 1847/48, 1146; Reinsch, Jahresber. 1849, 49; Knop, Jahresber. 1850, 657.

Traubenzucker: Carey Lea, Zeitschr. f. Chem. 1868, 532.

Milchzucker: Reinsch, Jahresber. 1849, 470.

Salpetersäure und 20 ccm Schwefelsäure verwendet. Nach Zusatz der Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegeben und hier zur vollständigen Abtrennung des Nitrirproducts von dem Säuregemisch, wenn nöthig, einige Zeit ruhig stehen gelassen. In der Regel waren die Lösungen fast farblos, zuweilen, wie bei Nitrirung der Ketosen, durch Stickoxyde schwach gelb gefärbt. Nach Abscheidung aus der Säure wurden die Producte mittels viel Eiswasser rasch abgespült, dann in einen Mörser übergeführt und unter Durchkneten bei fortwährendem Wechsel des Eiswassers solange gewaschen, bis die saure Reaction fast völlig verschwunden war. Die Producte wurden dabei meist fest und zerreiblich. Einige blieben auch bei gewöhnlicher Temperatur fest, sodass sie auf Thon getrocknet und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter verarbeitet werden konnten, andere wurden, sobald die Temperatur des Wassers über den Nullpunkt stieg, wieder weich, zähe, syrupartig; sie mussten direct aus dem Mörser in Alkohol gelöst und aus der Lösung fractionirt abgeschieden werden. Theilweise wurden sie so direct krystallisirt erhalten, theilweise schieden sie sich als wasserklare ölige Producte ab, die erst nach mehrmaligem Fractioniren und längerem Stehen erstarrten. Die Mehrzahl der Nitrirungsproducte wurde so krystallisirt erhalten, einige nur in charakteristischen traubenartigen Aggregaten, die ein krystallinisches Aussehen haben, aber bei näherer Prüfung sich als amorph erwiesen. Die Producte aus Glukose und Xylose konnten trotz zahlreicher Bemühungen bis jetzt nur als in der Kälte feste, zerreibliche, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, fadenziehende Massen erhalten werden.

Im Allgemeinen sind die so hergestellten Salpetersäureester löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol (wenigstens in der Siedehitze), unlöslich in Wasser und Ligroin. Concentrirte Salpetersäure löst sie leicht, concentrirte Schwefelsäure fällt sie aus der Lösung meist ölartig wieder aus. In concentrirter Salzsäure sind sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Chlorentwicklung ein, bei den Monosacchariden anscheinend leichter, als bei den Disacchariden; durch Kochen mit Wasser werden sie allmählich unter Abspaltung von Stickstoffoxyden zersetzt und so langsam in Lösung gebracht. Alkalien zersetzen die Ester leicht unter Bildung von stickstoffärmeren oder stickstofffreien Producten. Die Nitrirungsproducte reduciren leicht Fehling'sche Lösung in der Wärme, sie drehen die Ebene des polarisirten Lichtes. Bei langsamem Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzen sie sich unter Aufschäumen und Entwicklung gelber Dämpfe zwischen 120–140°, vereinzelt auch bei noch höherer Temperatur, bei raschem Erhitzen unter Explosion. Auch bei langandauerndem Erwärmen bei 50°, zuweilen auch beim Lagern bei gewöhnlicher Temperatur im

Sonnenlicht zersetzen sich die Zuckernitrate, wenn auch verschieden rasch.

Die Versuche sind weiter ausgedehnt worden auf die einfachen Glucoside, welche durch die Arbeiten von E. Fischer leicht zugängliche Verbindungen geworden sind. Sie lassen sich gut nitriren, geben, soweit sie untersucht sind, krystallisirte Salpetersäureester, welche, wie unten gezeigt werden soll, etwas beständiger sind, als die Salpetersäureester der entsprechenden Zucker. Im Uebrigen sind sie in ihren Eigenschaften den letzteren nahe verwandt.

Schliesslich sind noch einige Beobachtungen über die Nitrirung von Stärke und Holzgummi zu erwähnen.

Soweit es sich zur Identificirung der erhaltenen Producte nach ihrer Entstehung und ihrem Verhalten als ausreichend erwies, haben wir uns auf Bestimmung des Stickstoffs beschränkt. Dieselbe ist in der Regel nach der Methode von Lunge-Lubarsch ausgeführt worden. Nur in einzelnen Fällen erschien eine vollständige Analyse zweckmässig.

Hr. Prof. Tenne hatte die Güte, die für diesen Zweck genügend ausgebildeten Krystalle krystallographisch zu bestimmen.

Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf:

1. *Monosaccharide.*

a) *Pentosen.*

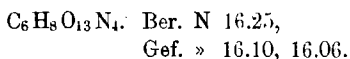
Rhamnose.

Von den zur Gruppe der Pentosen gehörigen Verbindungen ist, soweit in der Literatur gefunden werden konnte, nur Rhamnose, also eine Methylpentose, nitrirt worden. Hlasiwetz und Pfaundler¹⁾ erhielten durch Eintragen von Rhamnose in Salpeterschwefelsäure ein Trinitrat $C_6H_9(O.NO_2)_3O_2$, das als Nitroisodulcitan bezeichnet wurde. Es wird als eine amorphe, in Alkohol leicht lösliche, unter 100° schmelzende Verbindung beschrieben.

Wird bei der Nitrirung der Rhamnose so verfahren, wie dies oben als die hier bei den folgenden Versuchen benutzte Methode geschildert ist, so entsteht ein Körper, der sich beim Eintropfen der Schwefelsäure in die Salpetersäure als krystallinische Masse abscheidet. Der Krystallbrei wurde, da er sich aus der concentrirten Säure schlecht absaugen lässt, langsam in viel Eiswasser gegossen, abgesaugt, bis zur Neutralität mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf einer Thonplatte aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Product stellt derbe, farblose, wasserklare, rhombische, spiessige oder stabförmige Krystalle dar mit ca. 62° und 118° messenden Seitenwinkeln. Die Endigungen bestehen bei den spiessigen Krystallen

¹⁾ Ann. d. Chem. 127, 364.

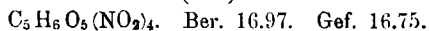
aus allmählich in einander übergehenden steilen Pyramiden, bei den stabförmigen dagegen aus stumpfen brachydomatischen Gestalten, so dass eine hemimorphe Ausbildung der Substanz wahrscheinlich ist. Den stabförmigen Krystallen entsprechen die Krystalle aus Eisessig. Sie sind optisch orientirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135°. Leichter löslich noch ist die Substanz in Aceton, Eisessig oder Methylalkohol und wird beim Eindunsten aus diesen Lösungsmitteln in dicken, farblosen Prismen ausgeschieden. Die Analyse zeigt, dass ein Tetranitrat entstanden ist.



Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme, dreht die Polarisationsebene nach links, $[\alpha]_D^{20} = -68.4'$, in 2.3-procentiger methylalkoholischer Lösung gemessen. Wird die Substanz im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, so beginnt kurz nach dem Schmelzen bei etwa 136° eine lebhaftere Zersetzung unter Gasentwicklung. Bei der Lagerung in einer Temperatur von 50° zeigte sich die Verbindung im Vergleich mit anderen Zuckernitraten ziemlich beständig. Sie verlor unter diesen Bedingungen in einem Monat etwa 1.2 pCt. an Gewicht.

Arabinose.

Die Nitrirung der Arabinose zu einem Tetranitrat vollzieht sich glatt in der angegebenen Weise. Die Substanz bedarf eines etwas grösseren Ueberschusses an concentrirter Schwefelsäure, um aus der salpetersauren Lösung abgeschieden zu werden. Das Product ist anfangs ölig, wird dann nach und nach körnig und lässt sich nach Einbringen in Eiswasser, wobei eine weitere Ausscheidung statt hat¹⁾, pulverisiren. Man behandelt das Rohproduct zunächst mit wenig kaltem, 90-procentigem Alkohol und löst dann in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdunsten der Lösung erhält man farblose Krystalle des Tetranitrats, welche bei 85° schmelzen. Dieselben sind monoklin; 0P (001), $-\frac{P}{2}$ (111), $+\text{mP} \infty$ (h01); optische Axenebene = $\infty P \infty$ (010).



Die Substanz ist in Alkohol und den genannten Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich, als das Rhamnosetranitrat. Die Lösung ist linksdrehend und zwar dreht eine frisch bereitete Lösung stärker, als eine längere Zeit aufbewahrte. $[\alpha]_D^{20}$ wurde gefunden in 4.4-procentiger alkoholischer Lösung nach Fertigstellung der letzteren = -101.3° , nach etwa 20 Stunden = -90° . Fehling'sche

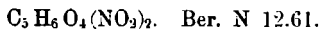
¹⁾ Aus 4 g Arabinose wurden auf Zusatz von Schwefelsäure 4.8 g, durch Eingiessen in Eiswasser weitere 0.3 g Ester erhalten.

Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen findet Zersetzung unter Gasentwicklung bei einer Temperatur von 120° statt. Auch bei andauerndem Erwärmen auf 50° ist das Product wenig beständig. Schon nach 24 Stunden waren 1.5 pCt. Gewichtsverlust beobachtet, nach etwa 4 Tagen war die Masse blasig aufgequollen und eine Gewichtsabnahme von etwa 40 pCt. eingetreten.

Xylose.

Bei der üblichen Nitrirung wird diese Substanz in ein in Wasser unlösliches, dünnflüssiges Oel übergeführt, in welchem nach längerem Stehen einzelne Krystallnadeln sich abschieden, die sich langsam vermehrten. Das Oel ergab bei der Analyse einen Stickstoffgehalt von 15.81 pCt.; für die Krystalle, die den Schmelzpunkt 141° zeigten, wurde derselbe zu 14.57 pCt. ermittelt. Es liegt offenbar ein Gemenge vor, das im Wesentlichen aus dem Tetranitrat besteht, dem etwas dieses, seiner Natur nach noch nicht näher aufgeklärten, krystallisirten Productes beigemengt ist.

Wird die Nitrirung derart ausgeführt, dass die Substanz nicht in Salpetersäure, sondern sofort in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen wird, so entsteht an Stelle des leichtflüssigen Oels eine in Eiswasser festwerdende, darin zerreibliche Masse. Behandelt man dieses Product mit Alkohol, so lässt sich in erheblicher Menge hieraus ein aus alkoholischer Lösung in auenandergereichten Kügelchen krystallisirender Körper gewinnen, der zwischen 75° und 80° schmilzt und die Zusammensetzung des Dinitrats eines Xyloseanhydrids besitzt, bei dem aus 1 Mol. Xylose 1 Mol. Wasser ausgetreten ist.



Gef. • 12.94.

Daneben entsteht ein öliges Product, welches wahrscheinlich ein Gemenge von Tetranitrat mit diesem Product darstellt.

b) Hexosen.

I. Nitrate der Aldosen.

Glucose

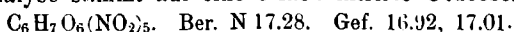
In der Literatur findet sich eine Angabe von Carey Lea¹⁾, nach welcher durch Behandeln von Traubenzucker mit Salpeterschwefelsäure eine Nitroglucose erhalten wird in Form eines weissen, pulverigen, explodirenden Products, das in Wasser fast unlöslich, in Aether oder Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist. Die Verbindung soll durch Lösen in Alkohol und Aether und Fällen mit Wasser als amorphe, zuweilen allmählich krystallinisch werdende Masse erhalten werden.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 532; Bull. soc. chim. (2) 10, 415.

Bei unseren Versuchen ist es bis jetzt nicht gelungen, ein bei gewöhnlicher Temperatur festes krystallisirtes Nitrat des Traubenzuckers oder auch nur ein theilweise krystallisirtes Product zu erhalten.

Wenn man, wie oben beschrieben, nitrirt, so erhält man, auch bei Anwendung sorgfältig gereinigten Traubenzuckers¹⁾, auf Zusatz der Schwefelsäure zur Lösung der Glucose in Salpetersäure nur eine ölige Ausscheidung, die nach der Reinigung eine wasserklare, zähflüssige Masse darstellt. In Eiswasser wird diese langsam hart und zerreiblich, sobald aber die Temperatur über den Nullpunkt steigt, wird das Reactionsproduct wieder weich und klebrig. Trotz mehrfacher Lösung in Alkohol und häufigen fractionirten Abscheidens aus dieser Lösung wurde stets bei allen Fractionen das gleiche Resultat erhalten. Wenn man das dickflüssige, fadenziehende Product durch Kältemischung abkühlt, wird es spröde und lässt sich pulvern, das Pulver ist aber bei einer Temperatur von etwa 10° schon wieder geschmolzen.

Die Analyse stimmt auf eine 5-fach nitrirte Glucose.



Das Nitrat ist sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin, reducirt Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und zeigt eine optische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = 98,7^\circ$ in 6-procentiger alkoholischer Lösung. Es ist eine wenig beständige Substanz. Im Schmelzröhrchen wurde der Zersetzungspunkt bei 135° beobachtet. Eine bei 50° gelagerte Probe ergab nach 24 Stunden einen Gewichtsverlust von ca. 38 pCt. Es ist sehr schwer, ein vollständig säurefreies Product darzustellen. Auch in der Nitriensäure erleidet das anfangs ölig abgeschiedene Pentanitrat eine langsam, aber stetig weiterschreitende Zersetzung, über welche weiter unten berichtet wird.

Galactose.

Sehr ähnlich dem Verhalten der Glucose ist das der Galactose beim Nitriren. Verwandt wurde ein reines, schön krystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt 160°.

Bei Zufügung der Schwefelsäure zu der Lösung des Zuckers in der Salpetersäure scheidet sich das Nitrat in Oeltropfen ab, die sich an der Oberfläche vereinigen. Das Oel wird in Eiswasser fest und lässt sich dann zerreiben, was nothwendig ist, um die Säure völlig auszuwaschen; bei gewöhnlicher Temperatur erweicht die feste Substanz aber wieder zu einer zähen, wachsartigen Masse. Wird dieselbe mit Alkohol übergossen und 24 Stunden stehen gelassen, so ist ein Theil in Lösung gegangen, ein anderer in Form eines weissen Pulvers zurückgeblieben. In der Lösung ist neben einer weiteren Menge der

¹⁾ Soxhlet, Journ. für prakt. Chem. [2] 21, 242 ff.

nachstehend beschriebenen Verbindungen eine noch nicht näher untersuchte ölförmige Substanz enthalten. Der Rückstand kann nach dem Trocknen auf einem Thonteller, der die Mutterlauge gut einsaugt, durch Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst werden und scheidet sich bei langsamer Verdunstung in rosettenartig angeordneten Krystallen aus, denen sich bei weiterem Eindunsten dünne, farblose Nadeln beimengen. Durch fractionirte Abscheidung aus Alkohol lassen sich die beiden Krystallisationen leicht rein gewinnen.

Das schwerer lösliche α -Product, das in reinem Zustande feine, büschelförmig gruppirte, wasserhelle Nadeln darstellt, welche orientirt auslöschten, schmilzt rein bei $115-116^{\circ}$, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme und zeigt einen Drehungswinkel $[\alpha]_D^{20} = 124.7^{\circ}$ in 4-procentiger alkoholischer Lösung. Die im Schmelzrohr ermittelte Zersetzungstemperatur lag bei 126° . Beim Erhitzen auf 50° erfolgte Zersetzung erst nach etwa 10 Tagen, der Gewichtsverlust betrug dann ca. 42 pCt.

Die Analyse zeigt, dass ein Pentanitrat der Galactose vorliegt.

Ber. N 17.28. Gef. N 17.08, 17.27.

Das zweite, bei $72-73^{\circ}$ schmelzende Nitrat, das β -Product, krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Dieselben sind monoklin, zeigen eine Combination von Prisma, vorderem Pinakoïd und ungleichmässig ausgebildeten, gerundeten Pyramiden. Eine nicht ganz scharfe Spaltbarkeit geht parallel einer gegen das vordere Pinakoïd einseitig geneigten Endfläche; auf diesen beiden Flächen orientirte Auslöschung. Im convergenten polarisirten Licht erscheint auf dem vorderen Pinakoïd ein Axenaustritt randlich, auf der Spaltfläche mehr der Senkrechten genähert. Die Axenebene ist das seitliche Pinakoïd. Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, zeigt eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -57^{\circ}$ in 6.7-procentiger alkoholischer Lösung und zersetzt sich im Schmelzrohr bei etwa 125° .

Die Analyse zeigt, dass auch diese Verbindung fünf Salpetersäurereste enthält.

Ber. N 17.28. Gef. N 17.08.

Es entstehen also bei der Nitrirung 2 Pentanitratre der Galactose, eine rechts- und eine links-drehende Modification neben einander. Aehnliches ist bekanntlich von verschiedenen Seiten bei der vollständigen Acetylirung der Glucose und der Galactose nachgewiesen worden, insofern bei der Acetylirung der Glucose und anscheinend auch bei der Acetylirung der Galactose je nach den Acetylirungsbedingungen verschiedene Pentaacetylverbindungen aufgefunden wurden¹⁾. Beim Erwärmen auf 50° war nach 24 Stunden unter Aufschäumen Zersetzung eingetreten. Der Gewichtsverlust betrug 41.7 pCt.

¹⁾ Fudakowsky, diese Berichte 11, 1071; Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 2207.

Es ist versucht worden, wie durch eine Aenderung der Nitrirungsbedingungen das oben beschriebene Resultat abgeändert und der Verlauf der Nitrirung beeinflusst wird.

Demgemäss sind eine Anzahl Nitrirungen statt bei 0° bei 15° und mit wechselnder Zeitdauer der Einwirkung der Nitrirsäure vorgenommen worden. Es wurde aber stets ein Gemenge der beiden Pentanitate der Galactose erhalten.

d. Mannose.

Die Mannose wird tropfenweise in die gekühlte Salpetersäure eingetragen. Auf Zusatz der Schwefelsäure scheidet sich das Reactionsproduct als zähe Masse ab, die unter Eiswasser zerrieben und auf Thonscheiben getrocknet werden kann. Das Product würde mit wenig verdünntem kaltem Alkohol ab gespült, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung langsam abgedunstet. Dabei scheiden sich feine, durchsichtige, rhombische Nadeln ab, mit ca. 45 resp. 135° messenden Seitenwinkeln. Sie sind optisch orientirt (auslöschend || der Seitenkante) und schmelzen bei 81—82°. Die Analyse zeigt, dass auch hier ein Pentanitrat vorliegt. Fehling'sche Lösung wird durch die Verbindung, wenn auch relativ langsam, in der Wärme reducirt. Die Substanz ist rechtsdrehend $[\alpha]_D^{20} = 93.3^{\circ}$ in 5-proc. alkoholischer Lösung. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr lag bei 124°. Der Lagerversuch bei 50° ergab schon nach 24 Stunden einen Gewichtsverlust von 46 pCt.

II. Nitrate der Ketosen.

Die Ketosen zeigen bei der Nitrirung ein etwas anderes Verhalten, als die Aldosen. Während bei letzteren ausnahmslos ein oder mehrere Pentanitate als Reactionsproduct isolirt werden konnten, ist dies bei den untersuchten Ketosen *d*-Fructose (Lävulose) und Sorbose (Sorbinose) nicht gelungen. Die Ursache scheint in der leichten Zersetzlichkeit solcher Verbindungen unter Anhydridbildung zu liegen, da der Nachweis nitrirter Anhydride, wenn die Einwirkung der Salpetersäure bei etwas höherer Temperatur statt hatte, leicht gelang.

Lävulose.

Während bei der Einwirkung der Nitrirsäure auf die Zucker der Aldose-Gruppe das Reactionsproduct bei vorsichtiger Arbeit und nicht zu langem Stehen stets farblos erhalten wurde, scheidet sich, wenn in gleicher Weise die Lävulose nitrirt wird, ein öliges, schon bei der Abscheidung schwach gelblich gefärbtes Product ab unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Säurelösung. Beim Stehen verstärkt sich diese Färbung der Reactionsflüssigkeit allmählich, das Oel scheidet sich sehr schlecht und in geringer Ausbeute ab, das Säuregemisch bleibt trübe. Trennt man das Oel von der Nitrirflüssigkeit und wäscht mit

Eiswasser, so erhält man ein zerreibliches Product, das bei gewöhnlicher Temperatur wieder zusammenbackt und klebrig wird. Dies wurde in Alkohol gelöst und durch Verdunstung fractionirt abgeschieden. Auf diese Weise konnten aus dem Oel zwei Krystallisationen gewonnen werden.

Es ergab sich bald, dass bessere Ausbeuten an beiden Producten erhalten werden, wenn die Nitrirung nicht bei 0° , sondern bei etwa 15° durchgeführt wird. Das dann erhaltene Nitirproduct wird rascher fest und kann durch Schütteln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol zerlegt werden. Hierbei scheidet sich ein anscheinend gallerartiger Niederschlag ab, der sich auf Thon trocken lässt. Fractionirt man diesen Niederschlag nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol, so scheiden sich zuerst durchsichtige, gallertartige, warzenähnliche Aggregate (α) ab, später erscheinen dann kleine, weisse, kuglige Ansätze (β). Giesst man die alkoholische Lösung rechtzeitig ab, so lassen sich beide Producte leicht isoliren.

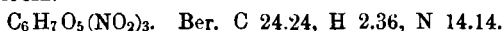
Die erste Abscheidung verliert beim Trocknen auf Thon die Durchsichtigkeit, vielleicht unter Alkoholabgabe. Man krystallisirt noch zweimal aus Alkohol um und erhält dann einen in glänzenden, farblosen, schnell verwitternden Nadeln krystallisirenden Körper, der bei $137-139^{\circ}$ schmilzt. Die aus der Mutterlauge der Abscheidung α sich abscheidenden kugligen Krystalle müssen ebenfalls vor zu weit gehendem Eindunsten abgetrennt werden, da sich schliesslich noch ein Oel abscheidet, das die Krystallisation hindert.

Auch die Substanz (β) lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren und wird so in weissen kugelförmigen Aggregaten erhalten, welche bei $48-52^{\circ}$ schmelzen. Ein scharfer Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, da die Substanz beim Erwärmen zuerst zähflüssig wird und sich dann in einzelnen Tröpfchen an der Wandung des Schmelzröhrchens ansetzt.

Die Analysen beider Producte ergaben

für α	für β
24.85 pCt. C	24.47 pCt. C
2.57 » »	2.55 » »
14.12 • N	13.83 » N

Darnach stimmt die Zusammensetzung für beide Verbindungen mit derjenigen eines um 1 Mol. Wasser ärmeren Trinitrats der Lävulose überein.



Es lag die Vermuthung nahe, dass die beiden beschriebenen Trinitrate erst nachträglich aus einem anfangs durch Wasserabspaltung gebildeten Anhydrid entstanden seien. Dabei war nicht ausgeschlossen, dass in den Mutterlauge der Trinitrate auch noch das Pentanitrat enthalten sei. Es wurde daher dieses Oel aus den Mutterlauge ab-

geschieden und analysirt. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts ergab 12, 12.47, 12.71 pCt. in verschiedenen aus alkoholischer Lösung erhaltenen Fractionen, also Zahlen, welche zeigen, dass hier ein unverändertes Pentanitrat, welches wohl nach dem Reactionsverlauf bei Nitrirung der Glucosen hätte erwartet werden sollen, jedenfalls nicht mehr vorliegt. Wenn also ein solches in der ersten Phase der Einwirkung der Nitrirlösung entsteht, so ist es offenbar sehr unbeständig und wird unter den benutzten Nitrirungsbedingungen rasch zersetzt.

Die Versuche hatten den gleichen Erfolg, ob sie mit krystallisirter Lävulose aus Invertzucker oder ob sie mit reinster Inulinlävulose durchgeführt wurden.

Um zu prüfen, ob die Anhydridbildung dem Einfluss der Schwefelsäure zugeschrieben werden müsse und bei Nitrirung mit Salpetersäure allein vermieden werden könne, wurde auch eine Nitrirung ohne Schwefelsäure vorgenommen. Die Abscheidung des Nitrats aus der concentrirten Salpetersäure 1.52 erfolgt durch langsames Eintragen in Eiswasser, die Verarbeitung des ausgeschiedenen Products wie angegeben. Auch hier wurden die beiden beschriebenen Lävulosannitrate erhalten.

Das α -Lävulosantrinitrat vom Schmp. 137—139° ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Es zeigt Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$ in 1-procentiger methylalkoholischer Lösung. Fehling'sche Lösung wird reducirt beim Erwärmen, aber scheinbar langsamer, als durch das β -Product. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr wurde bei 145° beobachtet. Bei der Lagerung bei 50° erwies es sich bemerkenswerth beständig. Innerhalb 6 Monaten hat die Verbindung noch nicht merklich an Gewicht verloren.

Das β -Lävulosantrinitrat bildet weisse kugelige Aggregate, die leicht in kaltem Alkohol und den übrigen vorgenannten Lösungsmitteln löslich sind. Es dreht schwächer rechts, als die α -Verbindung: $[\alpha]_D^{20} = 20^\circ$ in 5-procentiger alkoholischer Lösung. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr wurde bei 135° beobachtet. Bei der Lagerung bei 50° trat nach 8 Tagen Gewichtsverlust von 1—3 pCt. unter Aufblähen der Masse ein.

In der Literatur findet sich von Gélis¹⁾ ein Lävulosan beschrieben, das aus Rohrzucker entsteht, wenn derselbe schnell auf 160° erhitzt wird und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten wird.

Wir haben dieses Product nach diesen Angaben dargestellt, dabei etwa eine Stunde lang erhitzt. Man erhält dann aus dem Rohrzucker eine braune, beim Erkalten zu einer spröden glasigen Masse erstarrende Substanz, welche nach dem Zerreiben stark Feuchtigkeit

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. 1859, 438; Compt. rend. 48, 1062.

anzieht und dabei backend wird. Dieses Product, in der üblichen Weise nitriert und in gleicher Weise verarbeitet, wie dies für die Nitrate der Lävulose angegeben ist, liefert die vorbeschriebenen beiden Lävulosannitrate. Die Analysen ergaben, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen und die Verbindungen daher von einer Verunreinigung durch eine höher nitrierte Substanz nicht völlig befreit werden konnten, etwa 0.4 pCt. zu hohe Stickstoffwerthe, aber der Schmelzpunkt und das ganze Verhalten der Verbindungen lassen an der Identität mit α - und β -Lävulosannitrat kaum einen Zweifel ¹⁾.

Sorbinose.

Die Einwirkung der Nitrirsäure erfolgt ebenso, wie dies bei der Lävulose beobachtet wurde.

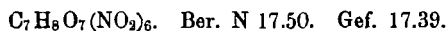
Isolirt konnte hier nur eine Verbindung werden, welche sich in ihrem Verhalten dem β -Lävulosannitrat nähert. Dieses Sorbinosannitrat schmilzt bei 40–45° (unscharf) und ergab einen Stickstoffgehalt von 14.04 pCt. (berechnet für ein Sorbinosaeanhydridtrinitrat $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ 14.14 pCt.).

Auch hier entsteht nebenbei ein öliges Product, das noch nicht näher untersucht werden konnte. Es wurde beobachtet, dass die Nitri rung bei 15° bessere Ausbeuten, als bei 0° an dem bei 45° schmelzenden Product ergab.

c) Heptosen.

α -Glucoheptose.

Durch die Güte von Hrn. E. Fischer waren wir in der Lage, auch einen Versuch mit einer Heptose, der α -Glucoheptose, auszuführen. Man erhält eine an der Oberfläche des Säuregemisches sich abscheidende zähe Masse, die in Eiswasser rasch fest wird und gut pulverisirt werden kann. Das Product wurde mit kaltem Alkohol ab gespült und dann in Alkohol gelöst. Es schieden sich beim Verdunsten schön ausgebildete, durchsichtige Nadeln ab, die bei 100° schmelzen. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu +104.8° in 3.4-procentiger alkoholischer Lösung gefunden. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Wie zu erwarten, ist die Substanz ein Hexannitrat der α -Glucoheptose.



2. Glucoside.

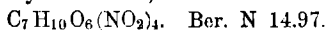
Die Nitri rung der Monosaccharide führt, wie die vorstehenden Versuche zeigen, zur Bildung von Salpetersäureestern, welche, soweit nicht gleichzeitig andere Reactionen sich vollziehen (wie bei den Ketosen), stets sehr wenig haltbare Verbindungen darstellen. Es

¹⁾ Der Gegenstand soll noch weiter untersucht werden.

liegt nahe, diese Neigung zur Zersetzung mit in der Gegenwart der Aldehydgruppe zu suchen, zumal die Salpetersäureester der entsprechenden Alkohole, z. B. des Mannits, sehr viel beständiger sind. Es war daher zu erwarten, dass, wenn man statt der Monosaccharide die nach den Angaben von E. Fischer dargestellten einfachen Glucoside, welche keine intacte Aldehydgruppe mehr besitzen, der Nitrirung unterwarf, man zu haltbareren Salpetersäureestern gelangen würde.

Zunächst ist die Nitrirung des α -Methylglucosids und des α -Methyl-*d*-Mannosids durchgeführt worden.

α -Methylglucosidtetranitrat scheidet sich, wenn das α -Methylglucosid (E. Fischer, diese Berichte 26, 2400), wie beschrieben, zunächst in kalter Salpetersäure gelöst und dann die Lösung tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt wird, als Oelschicht auf der Säure ab. Das Product wird beim Waschen mit Eiswasser bald fest und kann dann in der üblichen Weise aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so schöne, glänzende, farblose, quadratische Tafeln, welche eine Combination von Basis (nach welcher die Krystalle tafelförmig entwickelt sind) mit schmalen Flächen der Pyramide darstellen, deren Randkante ca. $126.5-127^\circ$ misst. Die Krystalle sind optisch einaxig negativ, doppelbrechend, schmelzen bei $49-50^\circ$ und geben bei der Analyse Zahlen, die für ein Tetranitrat stimmen.



Gef. » 15.18, 15.09.

Es gelingt leicht, das Glucosid aus dem Nitrat wieder zu regeneriren, wenn man es in alkoholischem Ammoniak löst, Schwefelwasserstoff in der Kälte bis zur Sättigung einleitet und das Ganze 24 Stunden ruhig stehen lässt. Man destillirt dann ab und nimmt den Rückstand mit reinem Alkohol auf, aus dem dann reines Methylglucosid in guter Ausbeute auskrystallisirt.

Der Salpetersäureester zeigt starke Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = 140^\circ$ in 6.2-procentiger alkoholischer Lösung. Fehling'sche Lösung wird nach längerem Erwärmen allmählich reducirt. Der Zersetzungspunkt liegt bei 135° . Beim Lagern bei 50° hatte es nach 5 Tagen etwa 0.7 pCt., nach 12 Tagen 26 pCt.¹⁾ an Gewicht verloren. Es erweist sich das nitrirte Glucosid also als wesentlich beständiger, als die nitrirte Glucose, wenn es auch im Sonnenlicht und bei etwas erhöhter Temperatur noch zur Selbstzersetzung neigt.

Methyl-*d*-mannosidtetranitrat.

Die Nitrirung verläuft genau wie bei dem Methylglucosid. Das mit Eiswasser gewaschene Oel wird fest und krystallisirt dann aus

¹⁾ Der Rückstand enthielt dann noch 10.36 pCt. Stickstoff. Der Verlauf der Reaction wird eingehender studirt.

Alkohol in feinen asbestartigen Nadeln vom Schmp. 36°. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu 77° in 2.5-procentiger alkoholischer Lösung gefunden. Es verlor bei 50° gelagert nach 10 Tagen etwa 1.3 pCt., nach 12 Tagen etwa 7 pCt. an Gewicht.

3. Bisaccharide.

Mit Ausnahme des Rohrzuckers lassen sich die Bisaccharide leicht zu bei gewöhnlicher Temperatur festen Salpetersäureestern nitriren. Auch hier gelang es meist, die gepulverten und mit Eiswasser gut gewaschenen Producte nach Abspülen mit etwas kaltem Alkohol, durch Lösen in Methyl- oder Aethyl-Alkohol rein und aus diesen Lösungen krystallisirt zu erhalten.

Rohrzucker.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure ist schon von Schönbein (Jahresber. d. Chem. 1847, 1146) studirt worden. Das Product dieser Reaction ist unter dem Namen Knallzucker bekannt geworden. In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten¹⁾ verzeichnet, welche sich mit diesem Körper beschäftigen, für den, wenn auch bis jetzt ohne grossen Erfolg, verschiedene technische Verwendungen in Vorschlag gebracht wurden.

Das Product wird als eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse beschrieben, welche durch Abkühlung fest und zerreiblich wird, bei etwa 30° schmilzt, explosive Eigenschaften hat und wenig stabil ist. Elliot spricht der Verbindung auf Grund derselben Analysen zunächst die Zusammensetzung eines Pentanitrats, dann nach Bekanntwerden der Octoacetate die eines Octonitrats zu.

Die Resultate unserer Versuche ergaben, dass in der That bei gut geleiteter Nitrirung zunächst ein sogen. Oktonitrat entsteht. Die Nitrirung geschah wie bei den Monosacchariden. Das unter Eiswasser zerriebene und so von aller Säure befreite Product wurde mehrfach in Alkohol aufgenommen und fractionirt abgeschieden. Verdunstet eine alkoholische Lösung des Körpers bei etwa 0°, so scheidet sich derselbe in Form baumförmig aneinander gereihter Kügelchen ab, die ein krystallinisches Aussehen besitzen, aber bei näherer Untersuchung sich als amorph erwiesen. Zahlreiche Bemühungen, ein krystallisirtes Product zu erhalten, misslangen auch bei Anwendung reineren Candis-Zuckers und Abänderung der Nitrirbedingungen in mancherlei Weise. Die Substanz schmolz unscharf bei etwa 28—29°.

¹⁾ Vergl. Swanberg, Berz. Jahresber. 27, 389; Sobrero, Ann. d. Chem. 64, 398; Reinsch, Jahresber. 1849, 469; Vohl, Ann. d. Chem. 70, 360; A. u. W. Knop, Jahresber. 1852, 657; Elliot, Journ. Amer. Chem. Soc. 4, 147.

Dies Product wurde analysirt und ergab Zahlen, welche auf die Zusammensetzung eines Octonitrats stimmen.

$C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$. Ber. N 15.95, gef. N 15.87, 15.72.

$[\alpha]_D^{20}$ wurde in 3.4-procentiger alkoholischer Lösung zu 52.2° ermittelt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt im Schmelzrohr lag bei 135° .

Der Salpetersäureester des Rohrzuckers ist wenig beständig. Lagert man ihn bei 50° ein, so zersetzt er sich bald. Schon nach 3 Tagen wurde Gewichtsverlust von 11 pCt. unter Blasenwerfen und Aufschäumen der Substanz beobachtet. Auch in der Säurelösung war die Verbindung unbeständig. Lässt man sie einige Tage vor der Weiterverarbeitung in der Nitrirsäure stehen, so scheidet sich beim Aufnehmen des Oeles in Alkohol ein weisses Pulver ab, das sich bei der Analyse als stickstoffärmer, als das ursprüngliche Octonitrat erwies.

Milchzucker (Lactose).

Der Milchzucker ist der einzige Vertreter der Zuckerreihe, aus welchem schon früher durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure eingehender beschriebene, krystallisirte Salpetersäureester erhalten worden sind. Die bisherigen Angaben weichen aber wesentlich von den von uns erhaltenen ab. Reinsch (Jahresber. prakt. Pharm. 18, 102; Jahresber. der Chem. 1849, 469) giebt an, dass das aus dem Milchzucker durch Nitriren erhaltene Product dieselben Eigenschaften besitze, wie das aus dem Rohrzucker erhaltene. Vohl (Ann. d. Chem. 70, 360) erhielt das Rohrzuckernitrat nie krystallisirt, dagegen das Milchzuckernitrat in perlmutterglänzenden, Hydratwasser enthaltenden Blättchen. Nähere Angaben über die Zusammensetzung finden sich nicht.

Eine eingehendere Mittheilung hat 1882 Gélis (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 14, I, 253; diese Berichte 15, 2238 Ref.) veröffentlicht. Er beschreibt ausführlich die Bildung zweier Nitrats des Milchzuckers bei der Einwirkung einer concentrirten Nitrirsäuremischung auf den Zucker und giebt auch Analysen der krystallisirten Producte, welche hiernach ein Pentanitrat und ein Trinitrat repräsentiren sollen. Diese Angaben waren von vornherein auffallend, da die Theorie doch die Bildung eines Octonitrats fordert, dessen Existenz noch durch die Herstellung des Octoacetylmilchzuckers (vergl. Schützenberger, Ann. d. Chem. 84, 74; Herzfeld, diese Berichte 13, 265; Schmöger, diese Berichte 25, 1452) wahrscheinlich war.

Wir haben daher zunächst die Darstellung der Milchzuckernitrats nach der von Gélis gegebenen Vorschrift wiederholt.

1 Theil getrockneter Milchzucker wurde mit 5 Theilen concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) und dem doppelten Vol. concentrirter

Schwefelsäure nitrirt. Das Product wurde in einem Mörser mit der Säure durchgeknetet, wobei es fest wurde. Es wurde, in Eiswasser eingetragen, zu einem Pulver zerrieben und bis zur Neutralisation gewaschen, dann auf Thon getrocknet. 100 g Milchzucker lieferten 185 g des Nitrats, während für ein Octonitrat 195 g hätten erwartet werden sollen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird daraus ein bei 145—146° schmelzendes, in Blättchen krystallisirtes Product erhalten. Gélis giebt für sein Pentanitrat den Schmelzpunkt 139—140° an, dasselbe scheint also hiernach und auch nach der Beschreibung mit diesem Product identisch zu sein. Die Analyse ergab aber Zahlen, welche von den von Gélis gefundenen stark abweichen. Derselbe giebt Analysenzahlen an, welche gut auf ein Pentanitrat stimmen: N 12.39, 12.33. Berechnet 12.34. Wir finden nach verschiedenen Methoden ¹⁾ und bei verschiedenen Darstellungen 16.4, 15.89, 15.72, 15.48, während sich für die 8 Salpetersäurereste enthaltende Verbindung $C_{12}H_{14}O_{11}(NO_2)_8$, 15.95 pCt. N berechnen. Darnach sind die Angaben von Gé nicht zutreffend und das höchste Nitrat der Lactose ist, wie es die Theorie erwarten liess, ein Octonitrat. Die Verbindung zeigt im Uebrigen die von Gélis beschriebenen Eigenschaften. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, leicht in Methylalkohol, Aceton, Eisessig. Sie ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20}$ wurde = 74.2° in 2.8-procentiger methylalkoholischer Lösung gefunden.

Die aus Methylalkohol gewonnenen Krystalle sind monoklin, eine Combination von vorderem und seitlichem Pinakoid mit schief (einseitig geneigt) auf dieses Prisma aufgesetzter Endfläche. Sie stellen äusserst dünne, nach der vorderen Fläche ausgedehnte Täfelchen dar, die orientirt auslöschten. Auf der Tafelfläche tritt eine Axe eines optisch zweiseitigen Körpers senkrecht aus. Axenebene ist das seitliche Pinakoid. An den aus Aethyl-Alkohol bei langsamer Verdunstung erhaltenen Krystallen, wie an den aus heissem Alkohol abgesetzten, unregelmässig umgrenzten Blättchen ward das gleiche optische Verhalten festgestellt. Krystallographisch verwendbare Messungen erlaubten aber auch die besten der Krystalle nicht.

Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei sehr langsamem Erhitzen im Schmelzrohr bei 135° (wie ihn auch Gélis für sein Pentanitrat angiebt) gefunden. Das Verhalten beim Lagern bei höherer Temperatur ist genauer studirt worden. Bei 50° verliert die Substanz nach 8 Tagen 0.7 pCt. an Gewicht, nach 40 Tagen etwa 40 pCt. Bei 75° hat die Verbindung nach 24 Stunden etwa 1 pCt., nach 54 Stunden 23 pCt. verloren. Bei 100° gehen in 10 Stunden über 20 pCt. weg. Dabei findet die Zersetzung des

¹⁾ Die Methoden sind theils nach Dumas, theils nach Lunge-Lubarsch, theils nach Schulze-Tiemann durchgeführt.

Lactosenitrats nicht gleichmässig durch die ganze Masse statt, sondern sie vollzieht sich an der Oberfläche. Die Krystalle bekommen den Anschein, als ob sie oberflächlich verwittert seien, aber auch bei einer Zersetzung, bei welcher 50 pCt. weggegangen sind, hat der Rückstand noch die Gestalt der unveränderten Krystalle und giebt an Alkohol noch unverändertes Milchzuckernitrat ab, als wenn der Gewichtsverlust nur auf einer Art Verdampfung beruhe. Thatsächlich hat Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure stattgefunden. Aehnliches ist bei der Lagerung der Nitrats von Maltose und Rhamnose beobachtet worden. Hier ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Es ist auch versucht worden, das in der Arbeit von Gé beschriebene Trinitrat der Lactose zu gewinnen. Verwendung von rauchender Salpetersäure von spec. Gewicht 1.45 zur Nitrirung gab noch grösstentheils das vorbeschriebene Octonitrat. Verwendet man aber sogen. rohe Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht (etwa das zehnfache) zur Lösung des Milchzuckers und etwa das zwanzigfache an concentrirter Schwefelsäure zur Ausfällung, so erhält man beim Waschen der zähen Ausscheidung mit Eiswasser ein in 75-procentigem Alkohol lösliches Product, neben dem vorbeschriebenen Octonitrat. Mehrmaliges Aufnehmen in verdünntem Alkohol und fractionirtes Verdunstenlassen liefert in den löslichen Parthien ein bei 70° allmählich schmelzendes Product, das sich bei etwa 81° zersetzt.

Der Stickstoffgehalt dieser Fraction stimmt etwa auf ein Hexanitrat.

Ber. N 13.73. Gef. 13.27, 13.39.

Eine Substanz vom Schmp. 36° und der von Gé für sein Trinitrat gefundenen Zusammensetzung konnte bis jetzt nicht isolirt werden.

Maltose.

Die Maltose nitrirt sich leicht wie der Milchzucker. In gleicher Weise verarbeitet liefert sie, neben kleinen Mengen eines löslicheren Products, ein aus Methylalkohol in glänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrat, das auch auf Zusatz von etwas Aceton zur Lösung und bei langsamem Verdunsten in derben, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, die bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen. Auch diese Verbindung ist ein Octonitrat.

$C_{12}H_{14}O_{11}(NO_3)_8$. Ber. N 15.95.

Gef. » 15.82, 15.85.

Die Verbindung dreht stark rechts: $[\alpha]_D^{20} = 128.6^\circ$ in 3.5-proc. Eisessiglösung. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt, anscheinend leichter und stärker als von Rohrzuckernitrat. Bei 50° gelagert, verhält sie sich wie das Octonitrat des Milchzuckers. Nach 11 Tagen wurde eine Gewichtsabnahme von 1.3 pCt., nach 43 Tagen eine solche von 23 pCt. beobachtet.

Trehalose.

Dieser interessante Zucker aus der Trehalamanna lässt sich genau nach den für die Lactose gegebenen Vorschriften glatt nitriren. Das Rohproduct wird nach dem Trocknen mit kaltem, verdünntem Alkohol oder einer ungenügenden Menge warmen Alkohols ausgezogen und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Der Ester wird so in perlmutterglänzenden, durchsichtigen, dem Lactoseoctonitrat sehr ähnlichen Blättchen erhalten, welche bei 124° schmelzen, die eine theilweise Umrandung zeigen und vielleicht rhombisch sind. Sie zeigen starke Doppelbrechung und sind nach der Längsrichtung der Blättchen auslöschend.

Octonitrat. Ber. N 15.95. Gef. 16.11.

Die Drehung wurde $[\alpha]_D^{18} = 173.8^\circ$ in 4-procentiger Eisessiglösung gefunden. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei 136° beobachtet.

Alle Biosen geben hiernach bei der Nitrirung, glatt die Octonitrate.

4. *Trisaccharide.*

Raffinose (Melitriose).

Die Nitrirung erfolgte mit viel überschüssiger Salpetersäure 1.52, (1:10) und nachträglichem Zusatz von 20 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Das Reactionsproduct bildet eine zähe, teigige Masse, die mit Eiswasser gewaschen, mit verdünntem Alkohol extrahirt und dann aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält Abscheidungen, welche ähnlich denen des Nitrats des Rohrzuckers aus lauter kleinen, kugeligen Aggregaten bestehen, die fadenförmig aneinander gereiht sind und beim Erwärmen zu einheitlichen Tropfen zusammenfließen. Krystalle konnten bis jetzt, trotz vielfachen Umkrystallisirens, nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag zwischen 55° und 65°, innerhalb welchem Temperaturintervall die Substanz zuerst zusammensinterte und allmählich zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmolz. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu + 94.9° in 3.6-procentiger alkoholischer Lösung ermittelt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Der Zersetzungspunkt wurde bei 136° gefunden. Bei 50° gelagert, zersetzte sich die Verbindung nach 3 Tagen unter Gasentwicklung. Es zeigte sich ein Gewichtsverlust von 9 pCt. Die Analyse stimmt auf einen Salpetersäureester mit 11 Salpetersäureresten.

$C_{18}H_{21}O_{16}(NO_3)_{11}$. Ber. N 15.42. Gef. N 15.39.

In vorstehenden Versuchen war die krystallwasserhaltige Raffinose verwendet worden; bei Nitrirung der wasserfreien wurde dasselbe Resultat erzielt.

Das auffallende Verhalten der Lävulose beim Nitriren hat noch zu einigen weiteren Versuchen Veranlassung gegeben.

Es ist bekannt, dass auch die anderen untersuchten Zucker, z. B. der Traubenzucker, durch Erhitzen Anhydride liefern, deren Verhalten bei der Nitrierung von Interesse schien.

Es ist zunächst versucht worden, solche nitrierte Anhydride darzustellen durch eine längere Einwirkung des Nitrirsäuregemisches auf das Nitriproduct. Lässt man das Salpeterschwefelsäuregemisch mehrere Tage (5) mit der nitrierten Glucose in Berührung, so verändert sich letztere. Das Product lässt sich dann nach dem Einbringen in Wasser im Gegensatz zu dem Glukosepentanitrat leicht pulverisiren und auf Thon trocknen. Durch fractionirtes Ausziehen mit kaltem absolutem Alkohol und schliessliches Abdunsten der Lösungen gelingt es, eine Verbindung zu isoliren, welche in durchsichtigen, perlenartig aneinandergereihten Kügelchen (ähnlich dem Rohrzuckernitrat) sich ausscheidet und bei etwa 60° ¹⁾ schmilzt. Mehrfach wiederholtes Lösen und fractionirtes Wiederabscheiden dieser Substanz ergab keine Aenderung in der Zusammensetzung. Die Substanz wurde analysirt und ergab einen Stickstoffgehalt von 15.29 und 15.17.

Nun hat Gélis²⁾, in ähnlicher Weise wie aus dem Rohrzucker, durch Erhitzen des Traubenzuckers auf 170° ein Glucosan erhalten, das wir in gleicher Weise hergestellt und dann nitriert haben. Auch hier erhielt man ein zähflüssiges Reactionsproduct, das unter Eiswasser zerrieben, auf Thon getrocknet, und aus absolutem Alkohol fractionirt ausgeschieden wurde. Man erhält so dieselben traubenartig verketteten Kügelchen von krystallinischem Aussehen, die bei etwa 60° unscharf schmelzen, wie sie durch längere Einwirkung des Nitriergemisches auf das Glucosenitrat entstanden sind. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 15.27 pCt.

Es ist also hier ebenfalls ein anscheinend wasserärmeres Nitrat entstanden, das aber nicht wie bei der Lävulose einfach durch Verlust eines Moleküls Wasser resp. zweier Salpetersäurereste aus dem Pentanitrat entstanden ist. Die Natur dieses Körpers bedarf noch näherer Aufklärung³⁾.

¹⁾ Die Substanz beginnt bei 53° zu schmelzen und ist bei 62° vollständig geschmolzen.

²⁾ Jahrb. 1860, 510.

³⁾ Es muss hinzugefügt werden, dass bei einer Einwirkungsdauer von 8—9 Tagen ein noch stickstoffärmeres Product erhalten wird (14.61 und 14.53 pCt. N); die Ausbeute betrug 17.5 g aus 25 g Zucker. Die Galactose liefert unter gleichen Bedingungen ein in traubigen Aggregaten aus Alkohol sich ausscheidendes Product, das die Zusammensetzung eines Trinitrats eines Galactosans besitzt. N 13.89 pCt.

Wir haben die Untersuchung noch ausgedehnt auf das β -Glucosan oder Lävoglucosan, das von Tanret¹⁾ durch Spaltung von Picein, Salicin etc. mittels Barytwasser erhalten wurde und das bei der Hydrolyse glatt Glucose liefert. Es ist dies ein schön krystallisirtes Product, das sich leicht in der mehrfach beschriebenen Weise nitriren lässt. Es löst sich leicht in der Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht). Auf Zusatz von Schwefelsäure erfolgt die Abscheidung von Krystallen, die nach dem Waschen mit Wasser gut aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Man erhält so eine auffallend geringe Ausbeute. Allerdings scheidet sich beim Verdünnen der Nitrirsäure noch ein Theil ab, auch kann der Säurelösung noch etwas von der Substanz durch Ausäthern entzogen werden, doch scheint noch etwas anderes in den sauren Lösungen zu verbleiben, was noch nicht isolirt ist. Das Nitrat zeigt den Schmp. 101°, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, zeigt ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -61.4^\circ$ in 2.4-procentiger alkoholischer Lösung und ergab einen Stickstoffgehalt von 14.33 pCt.; für das Trinitrat, $C_6H_7O_2(O.NO_2)_3$, berechnen sich 14.14 pCt. N.

Es hat sich gezeigt, dass alle vorbeschriebenen Zuckernitrate durch längeres Stehen in der Nitrirsäure sich verändern. Die Lösungen färben sich nach einigen Tagen gelb und die Menge des ausgeschiedenen Nitrats vermindert sich. Gleichzeitig aber werden die Producte fester, sodass sie sich alle unter Wasser leicht zu Pulver zerreiben lassen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erweichen. Wir haben die Absicht, die entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen.

5. Nitrirung von Stärke.

Die Stärke ist schon vielfach der Einwirkung von Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure unterworfen worden. Die höchste Nitriungsstufe, die man bis jetzt erreicht hat, hat Mühlhäuser²⁾ dargestellt durch 24-stündige Einwirkung von Salpetersäure von 1.501 spec. Gewicht und Einrühren von Schwefelsäure (66° B.) in die salpetersaure Lösung. Er erhielt ein Product, welches 13.52—13.22 pCt., im Mittel 13.32 pCt. Stickstoff enthielt, und welches er als ein Gemisch eines Hexa- und Penta-Nitrats (unter Zugrundelegung des Moleküls $C_{12}H_{20}O_{10}$) ansah.

Wir haben die Stärke in der Weise nitriert, dass wir sie nach dem Trocknen allmählich unter Kühlung mit Wasser in 10 Vol. abgeranchte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 eintrugen und, sobald Lösung erfolgt war, d. h. nach etwa 24 Stunden, langsam Schwefelsäure hinzufügten.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 949.

²⁾ Dingler's polytechn. Journ. 1892, 137.

Das abgeschiedene Product wurde gut mit Wasser gewaschen, dann mit kaltem, hierauf zwei Mal mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wurde dann in einem Gemisch von Alkohol und Aceton gelöst und das Aceton wieder abgedunstet, wobei sich das Nitrat wieder als weisses Pulver abschied. Das abgesaugte Pulver wurde mit Alkohol ausgekocht, dann noch einige Zeit mit Wasser gewaschen und nun auf Thon getrocknet. Man erhält so ein weisses Pulver, das nach dem Trocknen unter der Luftpumpe einen Zersetzungspunkt von 194° zeigte, ohne dass vorher Schmelzung beobachtet wurde. Die Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 14.04 g (Mittel aus 4 Analysen), während die Theorie für ein Hexanitrat 14.14 g verlangt. Die Substanz war in Aceton und Essigester leicht löslich und erwies sich bei der Lagerung bei 50° (sie lagert jetzt 6 Monate bei dieser Temperatur) ganz stabil.

Es zeigt der Versuch, dass das Hauptproduct der starken Nitrirung thatsächlich ein Hexanitrat ist und dass diese Substanz, wenn sie gut gereinigt ist, vollständig lagerbeständig erhalten werden kann. Allerdings ist sehr sorgfältige Reinigung hierfür unerlässliche Bedingung. Etwas weniger sorgfältig gereinigte Producte, die aber auch mit Alkohol behandelt waren, zersetzten sich bei der Lagerung bei 50° schon nach 10—12 Tagen ziemlich rasch.

Es war uns von Interesse, zu erfahren, ob dasselbe Nitrat erhalten wird, wenn die Stärke bei der Nitrirung nicht in Lösung gegangen ist, sondern im Wesentlichen ihre Form behalten hat, wie dies der Fall ist, wenn man die Stärke in ein Gemisch von Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) und conc. Schwefelsäure einträgt.

Wir haben daher auch diesen Versuch durchgeführt. Es entsteht beim Eintragen der Reisstärke in das Säuregemisch ein dicker Brei, der gut im Porzellanmörser unter Kühlung durchgerührt wird. 1 Gew.-Theil Stärke kam auf 10 Vol.-Theile HNO_3 und 20 Vol.-Theile H_2SO_4 . Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei etwa 8° gestanden, wurde es langsam in Eiswasser eingetragen, und nach dem Absetzen des pulverigen Nitrats¹⁾ die Flüssigkeit abgehebert und gut gewaschen. Aus 10 g wurden 15.7 g exsiccatorrockner Substanz erhalten²⁾. Das

¹⁾ Dasselbe zeigte unter dem Mikroskop noch die einzelnen Körner mit den eigenartigen Rillen, wie sie Mühlhäuser l. c. beschreibt.

²⁾ 10 g Cellulose (reinste Verbandwatte) und 10 g feingepulverte Hydrocellulose gaben unter den gleichen Bedingungen ca. 17 g Rohproduct. Diese Ausbeuten wurden nicht geringer, auch wenn die Nitrirungsproducte der Stärke, Cellulose und Hydrocellulose längere Zeit (10 Tage) in der Nitrirsäure stehen blieben; dieselben sind also auch gegen concentrirte Säuren beständiger, als die Nitrate der Zucker. — Der höchste Stickstoffgehalt, der bei 24-stündigem Stehen der Cellulose und Hydrocellulose in der Nitrirsäure erzielt wurde, betrug bei der ersteren 13.82 pCt. (in Uebereinstimmung mit Eder, diese Berichte 13, 169), bei letzterer 13.72 pCt.

Rohproduct wurde mit Alkohol ausgekocht (was in Alkohol unlöslich zurückblieb hatte einen Stickstoff-Gehalt von 13.82), der Rückstand in Aceton-Alkohol-Mischung gelöst, das Aceton nach dem Filtriren abgedunstet und das ausfallende weisse Pulver schliesslich noch mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgekocht.

Das Product verhielt sich nach dem Trocknen wie das durch Lösung in Salpetersäure und Ausfällen mit Schwefelsäure erhaltene, oben beschriebene Nitrat. Der Zersetzungspunkt lag bei 194⁰¹). Die Analyse ergab einen Stickstoff-Gehalt von 13.90 pCt. N.

Danach haben sich beide Nitrats als identisch und beide Methoden der Nitrirung hinsichtlich der Wirkung als gleichwerthig erwiesen.

6. Nitrirung von Holzgummi.

Wie Hexosezucker aus der Stärke, so wird die Pentose (Xylose) aus dem Holzgummi erhalten. Im Besitz einer etwas grösseren, aus Buchenholzspähnen dargestellten Menge dieses Körpers haben wir auch diesen in den Bereich unserer Versuche gezogen. Ueber einen Salpetersäureester des Holzgummis liegt eine Mittheilung von R. Bader, Chem. Ztg. 1895, 56, vor. Derselbe giebt an, dass beim Eintragen von lufttrocknem Holzgummi in Salpetersäure (1.525 spec. Gewicht) und häufigem Umschütteln eine kastanienbraune klare Lösung erhalten werde, die beim Eintragen in kaltes Wasser braune Flocken abscheidet. Dieselben sollen sich nach dem Trocknen auf Thon leicht in Alkohol lösen und Zahlen für den Stickstoff-Gehalt geben, welche zwischen den für ein Di- und Mono-Nitrat erhaltenen liegen. Die Analysenzahlen sind nicht angegeben, ein einheitliches Product ist anscheinend nicht isolirt worden.

Wir haben gefunden, dass, wenn Holzgummi in die 10-fache Menge abgerauchter Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) bei 0° eingetragen wird, wohl eine Quellung des Holzgummis, aber eine Lösung innerhalb 24 Stunden nicht eintrat. Das gebildete Nitrat setzt sich am Boden des Nitirgefässes ab. Es wurde nun die 20-fache Menge Schwefelsäure zugegeben, das Product nach dem Eintragen in Eiswasser mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Aceton ausgekocht, wobei ein kleiner Theil gelöst wurde, der sich als ockerfarbige Masse aus der eingeengten Lösung durch Wasser abscheiden liess, die Hauptmenge des Holzgumminitrats aber als nahezu farbloses Product zurückblieb, das auf Thon zu einer hornartigen Masse eintrocknete. Die Verbindung ergab bei der Analyse einen Stickstoff-

¹⁾ Es ist grosse Vorsicht beim Erhitzen dieser Substanz im Schmelzröhrchen zu beobachten, da auch eine sehr kleine Menge mit sehr grosser Heftigkeit explodirt.

gehalt von 12.31 pCt., während sich für das nach der Theorie zu erwartende Dinitrat, $C_6H_8O_4(NO_2)_2$, 12.61 pCt., für ein Mononitrat 7.91 pCt. berechnen.

Merkwürdiger Weise ist dieser Körper in all den Lösungsmitteln, in welchen alle bisher beschriebenen Nitrate leicht löslich sind, wie Aceton, Essigester etc., fast ganz unlöslich und dürfte sich in Folge dieses Verhaltens leicht von diesen unterscheiden und abtrennen lassen.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung lehren, dass die in den Arbeitsbereich gezogenen Kohlehydrate (mit Ausnahme der Ketosen) sich leicht zu den Salpetersäureestern nitriren lassen, welche unter Berücksichtigung der in der ursprünglichen Verbindung anzunehmenden Hydroxylgruppen von der Theorie als höchst nitrirte vorauszusehen waren. In der Mehrzahl der Fälle sind gut krystallisirte, chemisch leicht zu charakterisirende Verbindungen erhalten worden, welche wohl auch bei der Identificirung der fraglichen Kohlehydrate, zuweilen auch zur Erkennung derselben in Gemengen, Dienste leisten können.

Die höchsten Nitrate der Zucker sind alle in Alkohol relativ leicht löslich, die der Stärke und der Cellulose in Aceton.

Die beschriebenen Verbindungen haben auch insofern ein Interesse, als sie gerade das Verhalten zeigen, welches die weniger stabilen Verunreinigungen der Schiesswolle charakterisirt, die sich nicht einfach durch kaltes Wasser auswaschen lassen, sondern erst durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt, und so wasserlöslich werden, während sie in Alkohol relativ leicht löslich sind. Dabei scheint ein Unterschied in der Stabilität in dem Sinne vorhanden zu sein, dass die Hexosen weniger beständig sind, als die Biosen, die Anhydride beständiger, als die normalen Nitrate, wenn auch hier noch einige Ausnahmen stattfinden, die noch einer näheren Aufklärung bedürfen. Die Untersuchung soll auf die Nitrate der der Cellulose näher stehenden Kohlehydrate, z. B. die Gummiarten und ähnliche Substanzen, ausgedehnt werden.

Für die gütige Ueberlassung der z. Th. schwer zugänglichen Zucker für die vorliegenden Versuche sind wir den HHrn. Geheimrath E. Fischer, C. Scheibler und Hrn. Dr. Wohl zu bestem Dank verpflichtet.
