

wurden dem soeben beschriebenen ganz ähnliche Producte erhalten, deren Analyse zu Zahlen führte, die mit den vorstehenden absolut identisch sind. Das Rohproduct aus Guttapercha wurde genau wie das aus Parakautschuk gereinigt. Das Rohproduct aus Balata ist jedoch in Aceton so schlecht löslich, dass eine andere Reinigungsmethode in Anwendung gebracht werden musste, über die ich später berichten werde.

Ob in diesen Verbindungen Nitrosate, Nitrosonitrite oder Dinitroverbindungen vorliegen, bin ich vorläufig nicht in der Lage zu entscheiden. Die erhaltenen Körper sind in Ammoniak schon in der Kälte, in verdünnter Natronlauge bei mässigem Erwärmen löslich und werden aus diesen Lösungen durch Säuren anscheinend unverändert gefällt. Ausserordentlich leicht lösen sich diese Substanzen in mässig concentrirten, methylalkoholischen Lösungen von Natriummethylat. Durch Zusatz von absolutem Alkohol wird aus Letzterem ein Natriumsalz in Form dunkelbrauner Flocken gefällt, das sich durch Filtriren und Waschen mit absolutem Alkohol leicht rein erhalten lässt. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N_2O_4Na$. Durch Fällung des in Wasser gelösten Natriumsalzes mit Silbernitrat entsteht das entsprechende Silbersalz $C_{10}H_{15}N_2O_4Ag$ als brauner, gallertiger Niederschlag. In ähnlicher Weise lässt sich eine ganze Reihe verschiedener Salze dieses Körpers darstellen, deren Zusammensetzung in jedem Falle sich der des Natriumsalzes anzuschliessen scheint.

Crumpsall, Manchester, 5. Mai 1902.

317. B. Ditmar: Ueber Abkömmlinge des Milchzuckers.

[Aus dem chemischen Institut der Grazer Universität.]

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Schon vor längerer Zeit hat A. Bodart¹⁾ im hiesigen Institut die Beobachtung gemacht, dass nicht nur Monosen in Acetochlorverbindungen überführbar sind, sondern auch Biosen, was er am Milchzucker nachweisen konnte. Der Gegenstand ist später von den HHrn. E. Fischer und E. Frankland Armstrong²⁾, sowie im hiesigen Institute von R. Foerg³⁾ bei der Maltose weiter verfolgt worden, und in neuester Zeit haben Fischer und Armstrong⁴⁾ gleichfalls den Milchzucker zu untersuchen begonnen. Da ich die

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 1 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2895 [1901].

³⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 44 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 841 [1902].

Fortsetzung der von Bodart begonnenen Versuche übernommen habe und deshalb das gleiche Thema bearbeite, glaube ich, meine bisherigen Beobachtungen in Kürze mittheilen zu sollen.

Der Heptacetyl-chlor-milchzucker, nach Bodart's Angaben dargestellt, zeigt auch noch nach sorgfältiger Reinigung einen sehr unconstanten Schmelzpunkt. Es lässt sich aber doch nachweisen, dass dieser sich je nach dem beim Krystallisiren verwendeten Lösungsmittel ändert. So liegt die Temperatur des beginnenden Erweichens und Herabfließens im Schmelzröhrchen bald tiefer (116° bezw. 129°), wenn aus Aether umkrystallisirt war, als wenn die Krystalle durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung erhalten waren (126° bezw. 141°).

Wird der Aceto-chlor-milchzucker in metbylalkoholischer Lösung mit Silbercarbonat anhaltend am Rückflusskühler gekocht, so geht er in das Heptacetyl-methyl-lactosid, $C_{12}H_{14}O_4(O.CO.CH_3)_7.CH_3$, über, das aus der Benzollösung durch Petroläther in Krystalldrusen ausgefällt wird, unscharf bei $65-66^{\circ}$ schmilzt und nach kurzem Kochen Fehling'sche Lösung reducirt.

Die Zusammensetzung wurde auch durch die Methoxylbestimmung festgestellt¹⁾.

Wird das Heptacetyl-methyl-lactosid mit Aetzbaryt im Ueberschusse verseift, so kann die Hydrolyse bis zum Milchzucker führen. Bei vorsichtigem, kurzem Kochen mit wenig überschüssigem Aetzbaryt erhält man aber das Methyl-lactosid, $C_{12}H_{21}O_{11}.CH_3$, das bei $170-171^{\circ}$ schmilzt, in Wasser, Eisessig und heissem Alkohol recht leicht, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln aber schwer löslich ist. Auch hier wurde, neben Elementaranalysen, die Methoxylbestimmung ausgeführt.

Ich will noch versuchen, eine Hydrolyse auszuführen, bei welcher das Methyl in Verbindung bleibt.

Darstellung von Heptacetyl-brom-milchzucker, $C_{26}H_{33}O_{17}Br$.

Das Verfahren, nach welchem A. Bodart zu dem Heptacetyl-chlor-milchzucker gelangte, legte die Idee nahe, durch Anwendung von Bromwasserstoff bei sonst ganz gleichem Vorgehen zu dem analogen Acetyl-brom-product zu kommen. Ich erhielt auf diese Weise in der That ein schwach bromhaltiges, amorphes Product, das bei ca. 75° schmolz, das ich aber trotz zahlreicher Versuche nicht krystallisirt erhalten konnte.

Zu dem krystallisirten Heptacetyl-brom-milchzucker führte mich die Methode, nach welcher die HH. W. Königs und E. Knorr²⁾

¹⁾ Methode von Zeisel, *Monatsh. f. Chem.* **6**, 989 und 7, 406.

²⁾ *Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss.* **30**, 103 [1900].

die Aceto-brom-glucose durch Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker gewannen.

5 g bei 140° getrockneter Milchzucker wurden mit 15 g Acetylbromid in einem mit Glaskugeln beschickten, durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben in Eiswasser turbinirt. Es trat nach ca. 3—4 Stunden Erwärmung und heftige Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Die Turbinirung wurde unter Lichtabschluss in Eiswasser 8 Stunden lang fortgesetzt. Dann wurde der gebildete Syrup in Aether gelöst, in einem Schütteltrichter mit Eiswasser und Natriumbisulfit geschüttelt, wobei sich ein fester Körper ausschied. Nachdem dieser noch einige Male mit Eiswasser und Sodalösung ausgeschüttelt und mit reinem, kaltem Wasser gewaschen war, wurde er im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und aus warmem Aether umkrystallisirt. Die Ausbeute an schön ausgebildeten, langen Prismen ist fast quantitativ.

Der Aceto-brom-körper schmilzt, aus Aether umkrystallisirt, bei 138°, aus Benzol mit Petroläther gefällt bei 134°. Er ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Toluol, Aceton, Essigester, besonders leicht in Chloroform und reducirt Fehling'sche Lösung nach kurzem Kochen. Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0.86 g Subst. in 22.5765 g Chloroform, = 3.80-proc.: spec. Gewicht 1.495, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern¹⁾ für gelbes Licht bei 14° im 1 dm-Rohr 3.716° nach rechts

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{14} = +108.17^\circ,$$

für hellblaues Licht 4.496° nach rechts

$$\text{mithin } [\alpha]_{bb}^{14} = +130.87^\circ.$$

Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse und Brombestimmung bestätigt.

Schliesslich habe ich untersucht, ob der Milchzucker, mit Zuhilfenahme von Chlorzink acetylirt, das schon bekannte oder ein isomeres Octacetat liefert, aber nur die von Schmöger²⁾ beschriebene Verbindung erhalten.

¹⁾ H. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. II. Aufl., S. 387.

²⁾ Diese Berichte 25, 1453 [1892].