

In ähnlicher Weise läßt sich das *N*-Phenyl-pyridazon-anthron unter Verwendung von Phenylhydrazin herstellen.

Außerordentlich leicht reagiert die Anthrachinon- α -carbonsäure auch mit Hydroxylamin beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung. Es entsteht die Anhydro-anthrachinonoxim-(9)-carbonsäure (1), die wohl kürzer Oxazon-anthron (Formel III) genannt wird. Sie bildet schwach gelbe, bei 247° schmelzende Nadeln.

0.1685 g Subst.: 8.3 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{15}H_7NO_3$ (249). Ber. N 5.62. Gef. N 5.75.

Die für unsere Untersuchungen notwendige Carbonsäure¹⁾ wurde aus α -Amino-anthrachinon durch Überführung in das bei 249.5° schmelzende Nitril (H. Dienel²⁾ gibt 216—217° an) und darauffolgende Verseifung mit Schwefelsäure gewonnen.

15. Emil Fischer: Über Mikropolarisation.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910.)

In den Sitzungsberichten der Preußischen Akademie der Wissenschaften habe ich vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren ein Verfahren der Mikropolarisation beschrieben³⁾. Da diese Zeitschrift den Chemikern schwer zugänglich ist und wiederholt private Anfragen über die Methode an mich ergangen sind, so halte ich es für zweckmäßig, sie hier nochmals in etwas ausführlicherer Weise zu schildern.

Zur Bereitung der Lösung dient das nebenstehend (Fig. 1) in natürlicher Größe abgebildete Glasgefäß mit sorgfältig eingeriebenem Stöpsel. In ihm wird die Substanz und das Lösungsmittel abgewogen und dann die Lösung am besten durch Umschütteln hergestellt. Da eine geringe Menge Flüssigkeit sich zwischen Glaswand und Stöpsel setzen kann, so ist es nötig, diesen zum Schluß zu lüften, wieder aufzusetzen und nochmals zu schütteln. Um das Mischgefäß bequem wägen zu können, wird es in einen kleinen gläsernen Zylinder eingestellt.



Fig. 1.

¹⁾ Vergl. die Patentanmeldung U 3733.

²⁾ B. 39, 932 [1906].

³⁾ Sitzungsber. 1908, 552; vergl. C. 1908, II, 315.

Das Pyknometer hat die gewöhnliche Form (Fig. 2) und ist so dickwandig, daß es nur 0.07 ccm faßt. Das Polarisationsrohr von 5 cm Länge hat einen inneren Durchmesser von 1.5 mm und faßt nicht mehr als 0.1 ccm. Es besteht aus weißem Glas, ist aber ganz mit Hartkautschuk bekleidet. Für genauere Messungen verwende ich ein ebenso konstruiertes Rohr von 10 cm Länge, dessen Inhalt dann aber 0.2 ccm beträgt. Die Überführung der Flüssigkeit aus dem Mischgefäß in das Polarisationsrohr oder Pyknometer geschieht mit einem engen Glasrohr, das zu einer Capillaren ausgezogen ist. Letztere muß so lang sein, daß sie bis auf den Boden des Polarisationsrohres reicht, dessen Füllung dann keine Schwierigkeiten bietet. Auf dieselbe Weise kann man die Flüssigkeit wieder aus dem Polarisationsrohr entnehmen und in das Pyknometer einführen. Die Wägung muß selbstverständlich mit einem empfindlichen Instrument ausgeführt werden. Ich benutze dafür eine gewöhnliche, zweiarmige Wage, welche bei einer Maximalbelastung von 10 g noch 0.05 mg zuverlässig angibt.



Fig. 2.

Die Ablendung des polarisierten Lichtes wird am besten der inneren Weite des Polarisationsrohres angepaßt. Die Ablesungen sind bei Anwendung von Gasglühlicht sehr leicht auszuführen. Natriumlicht, das auf die gewöhnliche Weise durch Verdampfen von Chlornatrium oder Bromnatrium in der Bunsen-Flamme erzeugt wird, ist allerdings zu schwach, um scharfe Ablesungen zu gestatten. Vorzügliche Dienste leistet dagegen der Polarisationsapparat der Firma Schmidt & Haensch in Berlin, bei dem homogenes Licht durch Spektralzerlegung von Nernst-Licht hergestellt wird. Die Ablesungen werden mit diesem Apparat bei passender Blendvorrichtung auch im 10-cm-Rohr noch so scharf, daß der mittlere Fehler nur 0.02° beträgt.

Die Leistungsfähigkeit der Methode ergibt sich aus folgenden Bestimmungen mit Rohrzucker, für den $[\alpha]_D^{20} = +66.65^\circ$ in 10-proz. Lösung und $+66.73^\circ$ in 5-proz. wäßriger Lösung beträgt¹⁾. Alle Bestimmungen sind bei 20° und mit D-Licht ausgeführt.

Der durch Ungenauigkeit der Wägung entstehende Fehler könnte durch die Benutzung feinerer Wagen noch erheblich herabgesetzt werden. Aber in der jetzigen Form ist die Methode schon für die allermeisten Fälle ausreichend, wenn es sich darum handelt, mit 5—10 mg Substanz eine orientierende polarimetrische Bestimmung auszuführen.

¹⁾ Tollens, B. 10, 1410 [1877].

Substanz	Gewicht der Lösung	Spez. Gew.	Drehung	Rohr- länge cm	$[\alpha]_D^{20}$
0.02140	0.21160	1.043	3.49°	5	66.2
0.02230	0.24115	1.034	3.18°	5	66.5
0.02020	0.20705	1.037	3.38°	5	66.8
0.02000	0.20185	1.041	3.42°	5	66.3
0.01043	0.21218	1.017	1.67°	5	66.8
0.01015	0.21218	1.018	1.63°	5	66.9
0.01140	0.20882	1.019	1.88°	5	67.6
0.00970	0.18465	1.018	1.80°	5	67.1
0.00575	0.12930	1.018	1.52°	5	67.2
0.01280	0.25790	1.016	3.39°	10	67.2

Die Polarisationsröhren noch mehr zu verengen, habe ich absichtlich aus folgenden Gründen vermieden. Erstens wird dann die Einfüllung mit dem capillaren Glasrohr zu schwierig und zweitens gestattet die jetzige Weite des Rohres noch die Klärung schwach getrübler Flüssigkeiten durch Sedimentierung. Es ist nämlich bei präparativen Arbeiten mit sehr kleinen Mengen öfters unmöglich, ganz klare Lösungen herzustellen. Rührt die Trübung von Substanzen her, die nicht allzu leicht sind, so klären sie sich beim ruhigen Liegen im Polarisationsrohr, wie jedermann weiß, der viel mit polarimetrischen Beobachtungen zu tun hat. Bei der oben angegebenen Weite des Polarisationsrohres tritt diese Klärung tatsächlich noch in vielen Fällen ein.

Wenn statt Wasser andere Lösungsmittel zur Anwendung kommen, ist es ratsam, die leicht flüchtigen Flüssigkeiten zu vermeiden, da bei der geringen Menge der Lösung durch Verdunstung beim Umfüllen ziemlich große Fehler entstehen können.

Gleichzeitig mit mir hat sich Hr. J. Donau¹⁾ im Laboratorium des Hrn. F. Emich in Graz damit beschäftigt, Capillarröhren für polarimetrische Beobachtungen zu verwenden; Hr. Donau benutzt Capillarröhren aus schwarzem Glas, die noch erheblich enger sind, als die meinen, dafür allerdings auch kaum mehr die Klärung von trüben Flüssigkeiten gestatten werden. Hr. Donau hat sich damit begnügt, die Verwendbarkeit solcher Capillaren für polarimetrische Zwecke gezeigt zu haben, ohne die Herstellung von Lösungen und die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in demselben kleinen Maßstabe durchzuführen.

Nach meiner praktischen Erfahrung liegt aber in dieser Kombination der Hauptvorteil der Methode, die mir und meinen Mitarbeitern in den letzten Jahren so häufig polarimetrische Bestimmungen

¹⁾ M. 29, 333 [1908]; vergl. C. 1908, II, 475.

gestattet hat, wo man früher auf solche Beobachtungen wegen Mangel an Material verzichten mußte.

Die Firma Schmidt & Haensch in Berlin liefert zu ihren Polarisationsapparaten auch die von mir gebrauchten engen Röhren, sowie die beiden, oben erwähnten, kleinen Glasgefäße. Letztere können übrigens auch von jedem geschickten Glasbläser angefertigt werden.

16. Emil Fischer und Karl Zach: Neue Synthese von Basen der Zuckergruppe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910)

Die Basen vom Typus des biologisch so interessanten Glucosamins sind bisher an Zahl sehr gering. Da sie aber in der Mitte zwischen den Kohlehydraten und Aminosäuren stehen, so wird man ihnen voraussichtlich noch öfters in der Lebewelt begegnen. Um ihre Auffindung zu erleichtern, halten wir es für zweckmäßig, möglichst viele von ihnen synthetisch herzustellen, und wir haben hierfür einen neuen Weg eingeschlagen. Durch langdauernde Wirkung von flüssigem trockenem Bromwasserstoff auf Pentacetylglucose entsteht nach E. Fischer und E. F. Armstrong¹⁾ die β -Acetodibromglucose, die beim Schütteln der methylalkoholischen Lösung mit Silbercarbonat ein Brom gegen Methoxyl austauscht und in das sog. Triacetyl-methylglucosidbromhydrin übergeht. Wie der Name ausdrückt, ist letzteres zu betrachten als ein Methylglucosid, in welchem ein Hydroxyl durch Brom ersetzt ist und die drei anderen Hydroxyle acetyliert sind. Diese Verbindung bildet das Ausgangsmaterial für unsere Versuche. Sie wird durch flüssiges Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. An die Stelle von Brom tritt die Aminogruppe, gleichzeitig werden die Acetylgruppen als Acetamid abgespalten, und es entsteht das ziemlich leicht krystallisierende Hydrobromid einer Base $C_7H_{15}O_5N$. Diese reduziert die Fehlingsche Lösung nicht; dagegen wird sie durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in das Salz einer sehr stark reduzierenden Base verwandelt, die von dem gewöhnlichen Glucosamin verschieden ist. Die nicht reduzierende Base betrachten wir als ein glucosidartiges Methylderivat der zweiten oder mit anderen Worten als ein Methylglucosid, in welchem ein Hydroxyl durch Amid

¹⁾ B. 35, 833 [1902].