

setzt wurde. Nach Zugabe von 30 g Zinkstaub wird die stark gelbgefärbte Lösung farblos, und nach 10-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reduktion beendet. Die vom überschüssigen Zinkstaub filtrierte Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser vorsichtig mit Soda neutralisiert, worauf der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und mit einer 3-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von wenig Soda etwa $\frac{1}{4}$ Stunde durchgeschüttelt wurde. Nach nochmaligem Überreiben mit Wasserdampf, Aussalzen, Ausäthern, Trocknen und Destillieren erhält man den Kohlenwasserstoff als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 124—125°. Zur Analyse wurde eine bei 125° konstant siedende Fraktion verwendet.

0.1145 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.1419 g H₂O. — 0.0888 g Sbst.: 0.2768 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

C₁₂H₂₄. Ber. C 85.7, H 14.3.
Gef. » 85.35, 85.45, » 13.89, 13.98.

Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte nach Viktor Meyer¹⁾:

0.2911 g Sbst.: 45.4 ccm Luft (15°, 735 mm). — 0.0955 g Sbst.: 15.1 ccm Luft (18°, 724 mm).

C₁₂H₂₄. Mol.-Gew. Ber. 168. Gef. 159, 157.

Das Tetramethyl-diäthyl-cyclobutan ist beständig gegen Kaliumpermanganat und kalte konzentrierte Schwefelsäure; es addiert kein Brom.

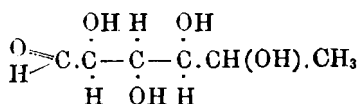
Straßburg, Chem. Universitätslaboratorium, im Oktober 1911.

439. Emil Votoček und Cyrill Krauz:

Abbau der Isorhodeose.

(Eingegangen am 8. November 1911.)

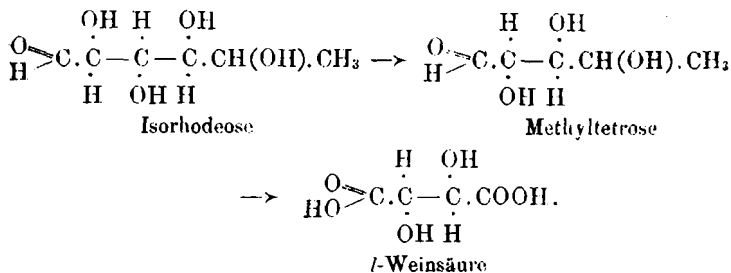
In der Arbeit »Über Isorhodeose«²⁾ zeigte der erste von uns, daß dieser Zucker das optische Spiegelbild der von E. Fischer seinerzeit beschriebenen Epirhamnose (Isorhamnose) darstellt, d. h. daß der Isorhodeose die Konfigurationsformel:



zukommt.

¹⁾ Als Heizflüssigkeit diente Anilin (Sdp. 182°). ²⁾ B. 44, 819 [1911].

Um diese Formel noch weiter zu stützen, bauten wir die Isorhodoose zur entsprechenden Methyl-tetrose ab und oxydierten letztere mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.2). War nun die oben genannte Konfiguration der Isorhodoose richtig abgeleitet, so war vorauszusehen, daß man durch den erwähnten Abbau Linksweinsäure erhalten muß, wie dies die folgenden Beziehungen verlangen:



Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Die durch Oxydation erhaltene krystallinische Säure war linksdrehend und lieferte ein saures Kaliumsalz, dessen Eigenschaften vollkommen mit jenen des optischen Antipoden, des gewöhnlichen Weinstens, übereinstimmten. Die freie Säure ließ sich ferner durch Vermischen mit 1 Äquivalent gewöhnlicher Weinsäure in Traubensäure überführen. — Es wurde also die schon früher abgeleitete Konfiguration der Isorhodoose dadurch von neuem bestätigt.

Experimenteller Teil.

Oxydation der Isorhodoose. Zu 49 g etwa 46-prozentige Isorhodoose-Sirups, in 250 g Wasser gelöst, wurden unter Kühlung portionsweise im ganzen 25 g Brom zugefügt; nach mehrtägigem Stehen wurde das zurückgebliebene Brom mit Äther aufgenommen, der Bromwasserstoff aus der wäßrigen Flüssigkeit zuerst mittels Bleicarbonat, dann mit Silbercarbonat entfernt. Aus der dunkelgefärbten Lösung wurde nach vorherigem Filtrieren durch eine Pukallsche Zelle das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat konzentriert. Versuche, krystallisierte Salze (Pb, Zn, Cd) der Isorhodoonsäure darzustellen, hatten keinen Erfolg, es wurden stets nur amorphe Produkte erhalten. Wir führten daher die gesamte Substanz in das Calciumsalz über.

Abbau des isorhodoonsauren Calciums. Der Sirup des Calciumsalzes wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit 23.3 g 30-prozentiger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung unter Zusatz von 5 g Ferriacetat bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, dann wurde die Reaktionsflüssigkeit bei 50–60° im Vakuum zur Sirupkonsistenz einge-

dampft und durch Behandlung mit Alkohol von den darin enthaltenen Salzen befreit. Die wäßrige, stark reduzierende Flüssigkeit ließ sich durch einige Tropfen Bleiacetat-Lösung und Schwefelwasserstoff-Behandlung gut entfärben. Die darin enthaltene Methyl-tetrose lieferte mit Benzyl-phenylhydrazin nur ein öliges Hydrason, das sich zu einer näheren Charakterisierung nicht eignete; es wurde deshalb das Gesamtprodukt mittels Benzaldehyd auf Zucker zurückverarbeitet und letzterer mit Salpetersäure oxydiert.

Überführung des Zuckers in Linksweinsäure. Der regenerierte Zuckersirup wurde in 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) gelöst und im Thermostaten bei 50–55° 14 Stunden lang stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutral gemacht und solange mit wäßrigem Bleinitrat versetzt, als noch ein Niederschlag gebildet wurde. Dieser wurde mit Wasser gewaschen und nachher in heißer, wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das zur Sirupkonsistenz eingedampfte Filtrat erstarrte beim Reiben krystallinisch und wurde auf Ton abgepreßt. Die Säure war noch nicht vollständig rein, denn sie zeigte in einer 11.5-prozentigen wäßrigen Lösung ein $[\alpha]_D = -9.5^\circ$, während die reine Linksweinsäure unter denselben Bedingungen etwa $[\alpha]_D = -13.5^\circ$ dreht. Um die Säure zu reinigen, führten wir sie mit einer berechneten Menge von Kalilauge in das saure Kaliumsalz über und krystallisierten dasselbe um. Das hierbei resultierende Salz zeigte sodann sowohl eine Drehung, wie auch Zusammensetzung, welche mit jener des sauren linksweinsäuren Kaliums vollkommen im Einklang steht.

Bestimmung des Drehungsvermögens. 0.1315 g Kaliumsalz wurden in 25 ccm Wasser gelöst und die Lösung in einem 400-mm-Rohr unter Anwendung des Friëschen Saccharimeters beobachtet. Es wurde $[\alpha]_D = -22.9^\circ$ gefunden, während die Literatur für saures rechtsweinsäures Kalium $[\alpha]_D = +22.61^\circ$ (Landolt) angibt.

Bestimmung des Kaliumgehaltes. 0.1205 g Sbst. lieferten 0.055 g K_2SO_4 ; dies entspricht 20.48% Kalium, also einem Gehalt, welcher mit dem für das saure Kaliumtartrat berechneten (20.78% K) gut übereinstimmt.

Um uns noch weitere Sicherheit zu verschaffen, führten wir unser Kaliumsalz in das Bleisalz über, machten daraus die Säure mit Schwefelwasserstoff frei, dampften deren wäßrige Lösung zuerst am Wasserbade ein und trockneten den Rückstand im Exsiccator aus. Die erhaltenen 0.598 g Säure wurden in wenig Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.598 g gewöhnlicher Rechtsweinsäure zusammengebracht; beim Reiben mit einem Glasstäbchen begann die Lösung bald trübe zu werden und schied in kurzer Zeit kleine Nadelchen aus, welche nach 12-stündigem Stehen scharf abgenußt wurden.

Die Drehungsbestimmung der Krystallmasse bestätigte die Vermutung daß es sich um Traubensäure handelte, denn es wurde ihre 5³/₄-proz. Lösung praktisch inaktiv befunden. Außerdem wies auch die Gipswasser-Reaktion darauf hin, daß Traubensäure vorlag; es schied sich nämlich aus der mit Gipswasser versetzten Lösung der erwähnten inaktiven Säure im Verlaufe von 24 Stunden ebenso reichlich ein krystallinischer Niederschlag des Calcium-Racemates aus, wie es auch bei einem parallelen Versuche mit reiner Traubensäure-Lösung der Fall war.

Aus allem Gesagten geht hervor, daß der Abbau der Isorhodoose zur Linksweinsäure führt.

Organisches Laborat. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule zu Prag.

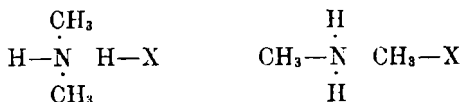
440. A. Hantzsch:

Bemerkungen über valenzisomere Ammoniumsalze.

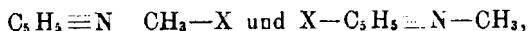
(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die von mir nachgewiesene Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin-, und Acridinsalzen, sowie deren Deutung als Valenzisomerie¹⁾ mußte zu Versuchen anregen, analoge Isomerien auch bei den einfachsten Ammoniumsalzen von asymmetrischer Struktur, also bei den Salzen aus Mono-, Di- und Trialkylaminen nachzuweisen.

Das Vorhandensein einer solchen Isomerie ist auch in den von Schryver²⁾ entdeckten zwei Modifikationen des Dimethylammonium-Platinchlorids angedeutet, denn dieselben könnten wohl als Valenzisomere im Sinne der folgenden Formeln aufgefaßt werden:



Allein die Versuche, eine solche Isomerie in Lösungen optisch nachzuweisen, sind erfolglos geblieben, was freilich nicht wundernehmen kann und auch nicht gegen ihre Existenz bei aliphatischen Ammoniumsalzen spricht. Denn da die valenzisomeren Alkylpyridoniumsalze,



nur wegen der großen Verschiedenheit zwischen dem gesättigten Alkyl und dem ungesättigten Pyridinring auch optisch deutlich verschieden sind, so müssen valenzisomere Alkylammoniumsalze wegen

¹⁾ B. 44, 1783 [1911]. ²⁾ P. R. S. 7, 39 [1891].