

mann für Heizung durch strömenden Dampf konstruieren<sup>19)</sup>. Da wir fanden, daß ein gleichmäßiges Laufen des Kühlers für einen konstanten Siedepunkt wesentlich ist, wurde er aus einem Kasten mit Wasserüberlauf gespeist. Die Substanz befand sich zunächst in einem sehr dünnwandigen Kügelchen unter der Thermometerkugel. Nachdem sich im Siederaum Konstanz der Temperatur während einiger Minuten eingestellt hatte, wurde das Kügelchen durch eine kurze Senkung des Thermometers zerbrochen. Sobald für 1—2 Min. wiederum Konstanz eingetreten war<sup>20)</sup>, wurde der Thermometerstand und nach Öffnen des Apparates das Volumen des Methylalkohols abgelesen.

Verwendet wurde Methylalkohol „Kahlbaum“, der nach der Methode von Bjerrum<sup>21)</sup> getrocknet war. Die Versuche wurden mit 5 verschiedenen Substanzproben ausgeführt.

0.2963 g Subst., 11.30 ccm<sup>22)</sup> Lösungsmittel:  $\Delta = 0.122^\circ$ . — 0.3074 g Subst., 11.90 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.124^\circ$ . — 0.2659 g Subst., 13.3 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.082^\circ$ . — 0.2793 g Subst., 13.9 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.110^\circ$ . — 0.3113 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.140^\circ$ . — 0.2495 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.112^\circ$ . — 0.2983 g Subst., 11.5 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.133^\circ$ . — 0.3091 g Subst., 14.4 ccm Lösungsmittel:  $\Delta = 0.100^\circ$ .

$C_{18}H_{44}N_4Cl_2$ . Ber. Mol.-Gew. 747. Gef. Mol.-Gew. 267, 258, 302, 227, 240, 240, 242, 266.

Bei der Prüfung der Methode durch Mol.-Gew.-Bestimmungen anderer Substanzen, nämlich Acetanilid und Campher, fanden wir:

$C_8H_9ON$ . Ber. Mol.-Gew. 135. Gef. Mol.-Gew. 149, 131, 138.

$C_{11}H_{14}O$ . Ber. Mol.-Gew. 152. Gef. Mol.-Gew. 170, 159.

### 351. C. N. Riiber: Lösungsvolumen und Refraktionskonstante des $\alpha$ - und $\beta$ -Methylglykosids. (IV.<sup>1)</sup> Mitteilung über Mutarotation.)

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 20. September 1924.)

Bekanntlich sind zwei in kristallisiertem Zustande gewinnbare, wohldefinierte Mono-methylglykoside bekannt. Die eine, als  $\alpha$ -Methylglykosid bezeichnete Verbindung (Schmp. 165—166<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D = +157.5^\circ$ ) wurde von Emil Fischer dargestellt<sup>2)</sup>, die zweite Verbindung, das  $\beta$ -Methylglykosid (Schmp. 104—105<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D = \div 31.85^\circ$ ), wurde von A. van Ekenstein aufgefunden<sup>3)</sup>.

Die erste Verbindung wird von Invertin, die andere von Emulsin hydrolytisch in Glucose und Methylalkohol gespalten. E. F. Armstrong<sup>4)</sup> nimmt an, daß das  $\alpha$ -Methylglykosid der  $\alpha$ -Glucose entspricht, weil es während seiner enzymatischen Spaltung eine schnelle Abnahme des Drehungsvermögens erleidet, wenn Alkali zugesetzt wird (wie es bekanntlich bei frischen

<sup>19)</sup> Ph. Ch. 40, 144 [1902].

<sup>20)</sup> Da sich das Flüssigkeits-Volumen im Siederaum langsam vermehrt, müßte nach einiger Zeit ein sehr langsames Fallen der Temperatur eintreten. Wie besondere Versuche zeigten, war dieses innerhalb von 5—10 Min. noch nicht der Fall. Wir vermuten, daß durch eine langsame Zersetzung der Substanz Kompensation eintritt. Übrigens fand auch Weitz, B. 57, 165 [1924], entsprechend seiner Apparatur, daß nach dem ersten Stillstand des Thermometers die Temperatur noch etwas anstieg.

<sup>21)</sup> B. 56, 894 [1923].

<sup>22)</sup> Bei der Berechnung wurde das spez. Gew. des heißen Methylalkohols zu 0.75 angenommen.

<sup>1)</sup> III. Mitteilung: B. 57, 1599 [1924]. <sup>2)</sup> B. 26, 2405 [1893].

<sup>3)</sup> R. 13, 184 [1894]. <sup>4)</sup> Soc. 83, 1307 [1903].

Lösungen von  $\alpha$ -Glucose der Fall ist), während das  $\beta$ -Methylglykosid die entgegengesetzte Erscheinung aufweist und daher der  $\beta$ -Glucose entsprechen sollte. Die beiden genannten Methylglykoside zeigen in wäßriger Lösung die Erscheinung der Mutarotation nicht, dagegen gehen sie in chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes teilweise ineinander über<sup>5)</sup>.

Da die in Rede stehenden Methylglykoside für die Konstitutionsfrage der Muttersubstanzen, d. h. der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose, eine große Rolle gespielt haben, erschien es mir wünschenswert, die Berechtigung der oben erwähnten Schlußfolgerung Armstrongs an Hand weiterer Tatsachen zu prüfen. Über ein solches allgemein anwendbares Mittel verfügt man in der Bestimmung des Lösungsvolumens und der spezifischen Refraktionskonstante der beiden Methylglykoside in gelöstem Zustande. Zu diesem Zwecke muß man den Trockengehalt, das spezifische Gewicht und das Brechungsvermögen der wäßrigen Lösungen der beiden sorgfältig gereinigten Glykoside kennen.

Das  $\alpha$ -Methylglykosid wurde durch Behandlung von Glucose mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol in der von Emil Fischer (l. c.) angegebenen Weise dargestellt, das  $\beta$ -Methylglykosid dagegen durch Methylieren von Glucose mit Dimethylsulfat in der von Maquenne<sup>6)</sup> beschriebenen Weise gewonnen. Es ist von besonderer Wichtigkeit, daß man die Präparate so lange durch Umkrystallisieren reinigt, bis das Verhältnis zwischen dem spez. Gewicht und dem Brechungsindex der wäßrigen 10-proz. Lösung konstant bleibt, sonst kann man zu ganz irreführenden Ergebnissen kommen.

Die  $\alpha$ -Verbindung wurde im Hochvakuum destilliert und dann 5-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert; sie besaß nach dieser Behandlung einen Schmelzpunkt von 166°. Eine 10-proz. Lösung zeigte das Drehungsvermögen<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = +158.9^\circ$ . Die  $\beta$ -Verbindung läßt sich nicht im Hochvakuum destillieren; sie wurde 6-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmp. 105° und den Drehungswert<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = +34.2^\circ$  für eine 10-proz. Lösung.

In physiologischer Hinsicht besteht zwischen den beiden Methylglykosiden der Unterschied, daß die  $\alpha$ -Verbindung rein süß schmeckt, während die  $\beta$ -Verbindung einen stark bitteren Nebengeschmack besitzt.

Der Trockengehalt wurde in dem von mir früher beschriebenen Vakuum-Trockenapparat bestimmt, indem die wäßrige Lösung in getrocknetem Filtrierpapier aufgesaugt und dann bei 65° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Diese wurde mit der  $\alpha$ -Verbindung nach 4 Tagen, mit der  $\beta$ -Verbindung erst nach 16 Tagen erreicht. Die Wägungen sind alle auf Luftleere reduziert. Das spezifische Gewicht wurde mit dem Sprengelschen Pyknometer ermittelt und gleichfalls auf Luftleere umgerechnet. Der Brechungsindex wurde mit dem Pulfrichschen Refraktometer („Neukonstruktion“) bestimmt.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich gefunden, daß für eine 10-proz. Lösung von  $\alpha$ -Methylglykosid  $d_4^{20} = 1.031022$  und  $n_D^{20} = 1.34680$  ist, während für eine gleich starke Lösung des  $\beta$ -Methylglykosids  $d_4^{20} = 1.030670$  und  $n_D^{20} = 1.34688$  ist.

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 52, 97 [1905].

<sup>6)</sup> Bl. [3] 33, 470 [1905].

<sup>7)</sup> Die Angaben des benutzten Polarimeters wurden mit chemisch reinem Rohrzucker geprüft.

Rechnet man mit diesen Zahlen und setzt das Molekulargewicht gleich 194.112, so findet man:

für  $\alpha$ -Methylglykosid  $v_m = 132.61$  ml, für  $\beta$ -Methylglykosid  $v_m = 133.26$  ml.

Als Molekularrefraktion findet man sowohl nach meiner Berechnungsmethode<sup>9)</sup> wie nach der Gladstone-Daleschen Mischungsformel:

für  $\alpha$ -Methylglykosid  $M = 70.17$ , für  $\beta$ -Methylglykosid  $M = 70.55$ .

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, die ich früher für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose gefunden habe<sup>9)</sup>, nämlich für:

	$v_m$	M
$\alpha$ -Glucose . . .	111.23 ml	62.68,
$\beta$ -Glucose . . .	111.65 „	63.07,

so findet man folgende Differenzen:

	$v_m$	M
$\alpha$ -Methylglykosid $\div$ $\alpha$ -Glucose . . . .	21.38 ml	7.49
$\beta$ -Methylglykosid $\div$ $\beta$ -Glucose . . . .	21.61 „	7.48

Es kann mithin nach diesen Ergebnissen nicht mehr zweifelhaft sein, daß in der Tat das  $\alpha$ -Methylglykosid der  $\alpha$ -Glucose und das  $\beta$ -Methylglykosid der  $\beta$ -Glucose in Bezug auf Konstitution und Raumanordnung entspricht.

Hrn. stud. chem. J. Minnsaas, welcher mir bei den experimentellen Arbeiten wertvolle Hilfe geleistet hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

### 352. Hermann Leuchs und Seizo Kanao: Versuche mit dem Hydrazon der Brucinonsäure. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXXIV.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. September 1924.)

Im Gegensatz zur Brucinolsäure spaltet sich die Brucinonsäure durch Natronlauge nicht glatt in Glykolsäure und einen Körper  $C_{21}H_{20}O_5N_2$ , der das zu dem Alkohol Brucinolon  $C_{21}H_{22}O_5N_2$  gehörige Keton sein müßte. Um doch zu diesem Körper zu gelangen, wurde unternommen, die genannte Ketosäure oder ihre Derivate in anderer Weise, nämlich nach Curtius über ihre Azide abzubauen. Es konnte so das Oxim der Brucinonsäure in eine Verbindung  $C_{21}H_{23}O_5N_3$  verwandelt<sup>1)</sup> werden, die als das Hydrat des Oxims vom Keton  $C_{21}H_{20}O_5N_2$  erscheint.

Zu den neuen Versuchen diente das leicht zu gewinnende Hydrazon der Brucinonsäure, das unter gewissen Schwierigkeiten den Äthylester und weiter leicht das Hydrazid lieferte. Dieses gab bei der Einwirkung von salpetriger Säure (2 Mol.) unter Gasentwicklung ein krystallisiertes Azid. Es lag offenbar das der freien Brucinonsäure vor; denn, wie ein besonderer Versuch zeigte, geht auch das Hydrazon der Säure selbst mit salpetriger Säure in die Brucinonsäure über. Im Einklang damit wurden nach dem Verkothen des Azids neben zurückgebildeter Ketosäure gegen 40% eines krystallisierten Stoffes erhalten, der nach seiner Formel  $C_{21}H_{22}O_5N_2$  ein Hydrat des freien Ketons  $C_{21}H_{20}O_5N_2$  darstellt. Es wurden also auch hier wie in den beiden früher untersuchten Fällen<sup>2)</sup> zwei C-Atome, offenbar in Gestalt von Formaledehyd, neben Kohlendioxyd entfernt.

<sup>9)</sup> B. 57, 1603 [1924].      <sup>9)</sup> B. 57, 1599 [1924].

<sup>1)</sup> B. 56, 1780 [1923].      <sup>2)</sup> B. 57, 1318 [1924].