

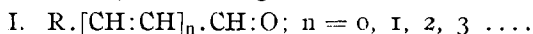
Das gemischte Sulfid vom Schmp. 167—168° ließ sich weder in Xylol- noch in Tetrachloräthan-Lösung durch stundenlanges Kochen mit Phosphoroxychlorid kondensieren. Ebenso erfolglos blieben Versuche mit Phosphortrichlorid, während Phosphorpentachlorid eine phosphor-haltige, nicht näher untersuchte Verbindung ergab. Mit Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure entstanden nur alkali-lösliche Produkte, während Thionylchlorid in ganz geringer Ausbeute einen in braunen Nadelchen krystallisierenden, bei 252—253° schmelzenden Körper lieferte, der aber kein Naphthoxthin war, da er durch konz. Salpetersäure nicht verändert wurde und er überhaupt nicht die Eigenschaften eines solchen besaß.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule.

460. W. König: Über vinylen-homologe Furole.

[Aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 1. September 1925.)

Schon seit längerer Zeit betreibe ich zusammen mit einer Anzahl von Mitarbeitern die systematische Untersuchung der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei „vinylen-homologen“¹⁾ Verbindungen einfacherer oder komplizierterer Natur²⁾. Besonders erfolversprechend erschienen für derartige Studien von vornherein die der allgemeinen Formel I unterzuordnenden Reihen von vinylen-homologen Aldehyden; einmal weil sie an sich schon interessante Versuchsobjekte in der angegebenen Richtung darstellen, zum anderen deshalb, weil man, von ihnen ausgehend, durch die verschiedenartigsten Kondensations-Reaktionen immer neue Reihen ähnlicher oder andersgearteter vinylen-homologer Substanzen aufbauen kann.



Die Gewinnung einer größeren Anzahl derartiger Aldehyd-Serien mit möglichst vielen Einzelgliedern ist deshalb schon vor vielen Jahren in dem mir unterstehenden Laboratorium in Angriff genommen worden. Hierbei sind wir — im Hinblick auf die besonders wichtig erscheinende spätere Erzeugung von vinylen-homologen Verbindungen, die zugleich wirkliche Farbstoffe repräsentieren — in erster Linie bemüht gewesen, der höheren Vinylen-Homologen des *p*-Dimethylamino-zimtaldehyds, $(H_3C)_2N.C_6H_4.CH:CH.CH:O$, sowie des Furfur-acroleins, $C_4H_3O.CH:CH.CH:O$, welche beiden Substanzen von mir schon früher zur Synthese von Farbstoffen verwendet worden waren³⁾, habhaft zu werden. Die Darstellung einer Anzahl solcher Aldehyde mit längerer konjugierter Kohlenstoff-Kette ist uns denn auch — wenn schon manchmal erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten — gelungen⁴⁾. Einen kurzen Bericht hierüber habe ich bereits 1922

1) Über den Begriff der „Vinylen-Homologie“ siehe B. 55, 3297 [1922].

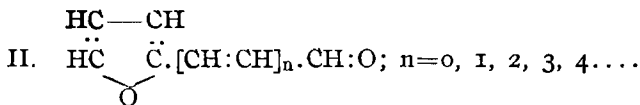
2) vergl. hierzu beispielsweise meine jüngste Arbeit, Z. Ang. 38, 713 [1925].

3) J. pr. [2] 102, 79 [1921] bzw. 88, 193 [1913].

4) vergl. hierzu die nachstehenden Dr.-Ing.-Dissertationen der Dresdner Hochschule: 1. W. Schramek, Über den Einfluß streptostatisch eingefügter Vinylen-Gruppen auf die Lichtabsorption einiger aromatischer Aldehyde und der von ihnen derivierenden Azomethin-Farbstoffe. 1920. — 2. K. Hey, Über den Einfluß der Vinylen-Gruppe in streptostatischer Bindung auf die Lichtabsorption, dargestellt an Derivaten des Furfuroles. 1921. — 3. W. Stade, Über Vinylen-Homologe des Mono- und Difural-acetons und deren Halochromie. 1924.

auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hamburg im Rahmen eines allgemeineren Vortrags über „Polymethin-Farbstoffe“ erstattet. Nähere Mitteilungen über die neuen Aldehyde waren erst für einen späteren Zeitpunkt innerhalb einer größeren Arbeit geplant, nämlich im Zusammenhang mit der Schilderung der mannigfachen Umsetzungsprodukte, die aus jenen Aldehyden bei der Wechselwirkung mit Aceton, Cyclohexanon und -pentanon, Malonsäure, Brenztraubensäure, Pyrylon und Indolen, Methylenbasen, primären und sekundären Aminen usw. erhalten worden sind. Ein Teil des diesbezüglichen, reichhaltigen Tatsachenmaterials⁵⁾ soll aber nunmehr für sich veröffentlicht werden, einmal, weil dieses Material in der Zwischenzeit zu sehr angeschwollen ist, vor allem aber deshalb, weil bei längerer Zurückhaltung die Gefahr vergrößert wird, daß unser Arbeitsgebiet mit dem anderer Forscher in Kollision gerät. In Heft 7 der „Berichte“⁶⁾ hat nämlich bereits D. Vorländer gemeinsam mit den HHrn. Fischer und Kunze über die Darstellung und einige Umsetzungen des 5-Phenyl-pentadienals-(I) und des 7-Phenyl-heptatrienals-(I) — also der höheren Vinylen-Homologen des gewöhnlichen Zimtaldehyds, die wir auch auf unser Programm gesetzt hatten⁷⁾ — interessante Mitteilungen gemacht.

Da diese Vorländerschen Ergebnisse am meisten denen ähneln, die wir bei den oben erwähnten Versuchen in der Furan-Reihe erzielt haben — bei der großen Ähnlichkeit des Furfurols mit dem Benzaldehyd, des Furfur-acroleins mit dem Zimtaldehyd, ist das ja auch gar nicht verwunderlich —, so möge die Reihe der von mir geplanten Mitteilungen über vinylen-homologe Aldehyde und ihre Umsetzungsprodukte im Folgenden mit der Beschreibung des 5-[α -Furyl]-pentadienals-(I) (Formel II, $n = 2$) und seines nächsthöheren Vinylen-Homologen, des 7-[α -Furyl]-heptatrienals-(I) (Formel II, $n = 3$), eröffnet werden.



Vorausgeschickt seien einige allgemeine Bemerkungen über die Nomenklatur derartiger vinylen-homologer Substanzen. Es erscheint nämlich zweckmäßig, um den für viele Betrachtungen besonders wichtigen Zusammenhang mit dem einfachsten Glied der betreffenden Reihe — hier mit dem Furole — ständig vor Augen zu führen, neben der oben benutzten Genfer Bezeichnungsweise auch noch eine andere zu verwenden, die den Namen jenes Ausgangsgliedes zugrunde legt und weiter die Anzahl

⁵⁾ Dieses Material ist außer in den bereits oben erwähnten Dissertationen noch in verschiedenen ebenfalls abgeschlossenen neuen Dissertationen, sowie in mehreren Diplomarbeiten enthalten.

⁶⁾ B. 58, 1284 [1925].

⁷⁾ Daß das 5-[*o*-Nitro-phenyl]-pentadienal-(I) schon von Einhorn (B. 17, 2026 [1884]), das 5-Piperonyl-pentadienal-(I), der Aldehyd der Piperinsäure, bereits von Scholtz (B. 28, 1368 [1895]) dargestellt worden sind, scheint der Aufmerksamkeit Vorländers bzw. seiner Mitarbeiter entgangen zu sein. Von W. Schramek (loc. cit.) ist inzwischen auch das nächst höhere Vinylen-Homologe des *p*-Methoxyzimtaldehyds in Gestalt seines Phenyl-hydrasons (citronengelbe Nadeln vom Schmp. 167°) gefaßt worden.

der Vinylen-Gruppen kenntlich macht, welche streptostatisch zwischen die charakteristische, endständige, einwertige, ungesättigte Gruppe — im vorliegenden Falle die Formyl-Gruppe — und den Rest des Moleküls eingefügt worden sind. Diese Kenntlichmachung möge durch die Präfixe: *strepto*-Mono-(Di-, Tri- usw.)-vinylen geschehen. Der Aldehyd II ($n = 2$) kann danach auch als α -*strepto*-Di-vinylen-furol, der Aldehyd II ($n = 3$) als α -*strepto*-Tri-vinylen-furol bezeichnet werden.

Die Darstellung der eben genannten Aldehyde erfolgte nach mancherlei Vorarbeiten, die mit Erfolg die Verbesserung der Gewinnung des Furfur-acroleins zum Ziele hatten (vergl. Versuchsteil), zunächst durch Weiterkondensation des letzteren mit Acetaldehyd in alkalischer Lösung, bis sich herausstellte, daß es am vorteilhaftesten ist, unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen auch in diesem Fall unmittelbar vom Furfurol und dem Acetaldehyd auszugehen. Durch systematische fraktionierte Vakuum-Destillation wurden aus dem Ätherextrakt des Reaktionsgemisches neben verschiedenen flüssigen drei teilweise erstarrende Fraktionen gewonnen, deren erste im wesentlichen Furfur-acrolein enthielt, während sich in den höhersiedenden das gewünschte α -*strepto*-Di- bzw. das α -*strepto*-Tri-vinylen-furol vorfand. In den höchsten Fraktionen ist unzweifelhaft, wie sich aus der blauen Halochromie in konz. Schwefelsäure und aus der bei Zufügung von *p*-Anisidin und Überchlorsäure auftretenden Violettfärbung ergibt, ein noch höheres Vinylen-Homologes — vielleicht II ($n = 4$) — vorhanden. Es ist aber noch nicht möglich gewesen, diese nicht bei allen Versuchen durch die obigen Farbenreaktionen nachweisbare Substanz in reiner Form zu fassen.

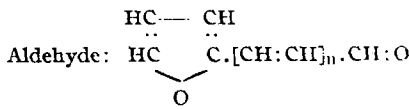
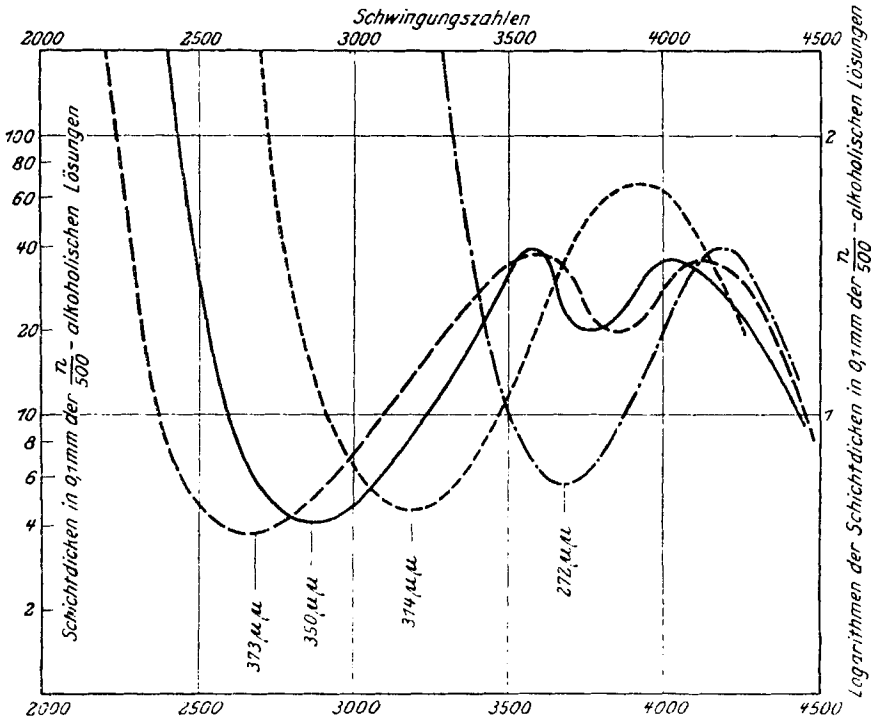
Das 5-[α -Furyl]-pentadienal-(I), welches hell citronengelbe Blättchen vom Schmp. 67° darstellt, ist verhältnismäßig leicht auch in größerer Menge zugänglich, da es in einer Ausbeute bis zu 20%, bezogen auf das angewandte Furfurol, erhalten werden kann.

Von dem aus goldgelben Nadeln vom Schmp. 111° bestehenden 7-[α -Furyl]-heptatrienal-(I) konnten dagegen trotz systematischer Änderung der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen in reiner Form nur insgesamt wenige Gramm gewonnen werden. Manche Versuche verliefen überhaupt resultatlos. Im Maximum betrug die Ausbeute 0.3% vom angewandten Furol. Der Hauptgrund für die große Ausbeute-Verringerung bei den höheren Vinylen-Homologen liegt zweifellos — gerade so wie bei den Vorländerischen Versuchen — in der mit der Länge der Versuchsdauer zunehmenden Bildung harzartiger Substanzen, die sich sogar im Hochvakuum der Gaede-Pumpe von ca. 160° ab so leicht zersetzen, daß der Druck rapid ansteigt und nunmehr auch die Zersetzung der höheren Aldehyde selbst herbeiführt.

Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution.

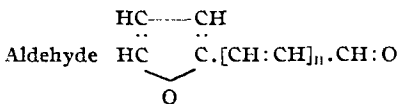
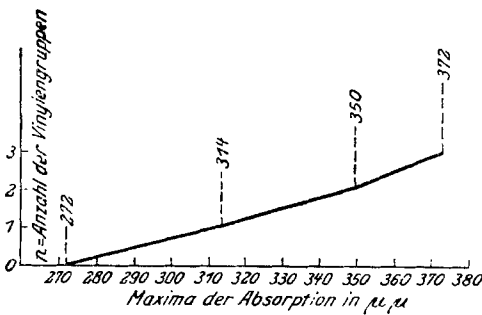
Mustert man an Hand der Fig. 1 und der Tabelle I, die nunmehr vier wohldefinierte Glieder umfassende Reihe der vinylen-homologen Aldehyde II ($n = 0, 1, 2, 3$), hinsichtlich des allgemeinen Verlaufs der zugehörigen Absorptionskurven und hinsichtlich der Lage der Absorptionsmaxima, so zeigt sich, daß die Kurven mit wachsendem n , unter geringfügiger Steigerung der bereits bei den niedrigen Gliedern vorhandenen Ähnlichkeit, gegen den Nullpunkt des Koordinatensystems hin rücken. Der hierbei pro Vinylen-Gruppe auftretende positive Farbeffekt — gemessen

Fig. 1.



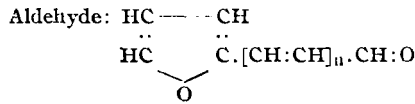
n = 0: ·····, n = 1: - · - ·, n = 2: ———, n = 3: - - - -

Fig. 2.



an der Differenz, die sich bei je zwei aufeinander folgenden Gliedern der Reihe für die in $\mu\mu$ ausgedrückten Absorptionsmaxima ergibt — ist nicht ganz konstant. Er beträgt bei dem Paar: Furfur-acrolein — Di-vinylen-furol nur rund 86%, bei den folgenden Paar: Di-vinylen-Tri-vinylen-furol nur noch etwa 64% der beim Übergang vom Furol zum Furfur-acrolein auftretenden Verschiebung. Die graphische Darstellung dieser Verhältnisse ergibt die in Fig. 2 gezeichnete, stetig verlaufende, immer steiler ansteigende Kurve.

Tabelle I.



Eigenfarbe	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
	farblos	farblos	gelb	goldgelb
Maximum der Absorption in $\mu\mu$	272	314	350	373
Verschiebung des Maximums bei Zunahme von n um 1 (in $\mu\mu$)		42	36	23
Persistenz (Absorptionsbande reicht herab bis Schichtdicke in mm)	0.55	0.45	0.41	0.39

Die bemerkenswerte Erscheinung von der relativen Abnahme des bathochromen Effekts mit zunehmender Anzahl der Vinylen-Gruppen, die auch noch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet wurde, ist vielleicht so zu deuten, daß sich mit zunehmender Länge des Gesamtmoleküls die Fernwirkung gewisser intramolekularer Kraftzentren (gelockerter Valenz-Elektronen) — ähnlich, wie es etwa bei der Gravitation oder beim Licht der Fall ist — verringert.

Zum Schluß noch ein Wort über die Halochromie-Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Zinntetrachlorid⁸⁾ auf die benzolischen Lösungen, von konzentrierter Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen der *strepto*-Poly-vinyl-furole auftreten. Die diesbezüglichen Einzelheiten gehen aus Tabelle II hervor. Es ist klar ersichtlich, daß auch bei den Addukten der Aldehyde die Farbe mit der Länge der Polymethin-Kette zunehmend positiv verschoben wird.

Tabelle II.

Halochromie-Erscheinungen der Aldehyde II (n = 0—3).

Name der Substanz	Farbe der Addukte von	
	SnCl ₄	HCl
Furfurol	farblos	farblos
<i>strepto</i> -Mono-vinyl-furol (Furfur-acrolein)	citronengelb	grün gelb
<i>strepto</i> -Di-vinyl-furol	orange	orange
<i>strepto</i> -Tri-vinyl-furol	ziegelrot	violettrot

Über zahlreiche neue Kondensationsprodukte, die mit Hilfe des Di- und des Tri-vinyl-furols bereits dargestellt worden sind (siehe oben), wird — mit Ausnahme der Oxime und Phenyl-hydrazone — erst später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von K. Hey⁹⁾).

Verbesserte Darstellung von Furfur-acrolein (II, n = 1).

Eine kritische Überprüfung der alten von Schmidt¹⁰⁾ angewandten, später von Röhmer¹¹⁾ abgeänderten Darstellungsmethode dieses Aldehyds

⁸⁾ Die hierbei entstehenden, wohl zweifellos nach der Pfeifferschen Formel: 2 Aldehyd, 1 SnCl₄ zusammengesetzten Addukte fallen krystallinisch aus; sie sind vorläufig noch nicht weiter untersucht worden.

⁹⁾ l. c.

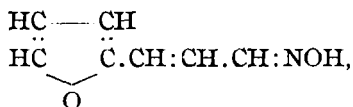
¹⁰⁾ B. 13, 2342 [1880].

¹¹⁾ B. 31, 283 [1898].

führte zu einer sehr wesentlichen Verbesserung bezüglich der Einfachheit des Verfahrens und der Steigerung der Ausbeute. Es gelingt nämlich, das Furfur-acrolein unter Umgehung der Äther-Extraktion und der fraktionierten Destillation, unmittelbar in gut krystallisiertem Zustande mit mindestens 60% Ausbeute, bezogen auf Furfurol, aus dem Reaktionsgemisch abzuscheiden, wenn man wie folgt verfährt¹²⁾:

In 2 l Wasser von 0° werden zunächst 10 g Ätznatron und dann innerhalb 1/4 Stde. 100 g frisch destilliertes Furfurol¹³⁾ in Lösung gebracht. Dann läßt man wiederum bei 0° im Laufe von 3 1/2 Stdn. 200 g einer 40-proz. wäßrigen Lösung von Acetaldehyd, der durch Depolymerisation von technischem Paraldehyd kurz vorher dargestellt worden ist, zutropfen und rührt bei derselben Temperatur noch 1 1/2 Stdn. weiter. Etwa 1/2 Stde. nach Beginn des Acetaldehyd-Zusatzes tritt meistens von selbst, andernfalls nach Animpfen mit etwas festem Furfur-acrolein, eine schwachgelbe, krystallinische Fällung auf, welche sich weiterhin stetig vermehrt. Sie wird nach 5-stdg. Versuchsdauer abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ihr Trockengewicht beträgt im allgemeinen mindestens 85 g; bei einem offenbar besonders günstig verlaufenen Versuche wurden einmal sogar 98 g erhalten, was einer Rohausbeute von 80% entspricht. (Läßt man das Filtrat über Nacht im Eisschrank stehen, so scheiden sich daraus geringe Mengen eines rotgelben Öles ab, aus dem durch Wasserdampf-Destillation noch ein wenig Furfur-acrolein zu gewinnen ist.) Zur völligen Reinigung wird die abgenutzte Krystallmasse mit schwach überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Aus dem stark abgekühlten Destillat fallen jetzt nahezu farblose Krystalle aus, die im Vakuum bei niedriger Temperatur getrocknet und einmal aus Ligroin (Sdp. ca. 90°) umkrystallisiert werden. Man erhält so schneeweiße Nadeln vom Schmp. 54°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt, auf Furfurol berechnet, durchschnittlich 60%. Unter Luftabschluß und im Dunkeln ist Furfur-acrolein unbegrenzt haltbar. Bei Sonnenbestrahlung im evakuierten Quarzgefäß verfärbt es sich unter Abscheidung eines nicht mehr in Alkohol löslichen Umwandlungsproduktes. Die Lösungsfarbe des reinen Aldehyds in konz. Salzsäure ist grüngelb.

Das noch nicht bekannte Furfuracrolein-oxim,



welches man leicht auf dem üblichen Wege darstellen kann, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin feine weiße Nadeln vom Schmp. 123°.

0.2314 g Subst.: 19.7 ccm N (20°, 746 mm). — C₇H₇O₂N. Ber. N 10.22. Gef. N 10.31.

5-[α-Furyl]-pentadienal-(I) (II, n = 2).

In 2 l 7 1/2-proz. Natronlauge werden bei 20° innerhalb 10 Min. 100 g Furfurol unter Rühren gelöst. Hierzu werden bei der gleichen Temperatur

¹²⁾ vergl. D. R. P. 330358, dessen Vorschrift späterhin gemäß den obigen Angaben noch weiter verbessert werden konnte.

¹³⁾ Eine größere Menge dieses Aldehyds wurde uns in liebenswürdiger Weise kurz nach dem Kriege vom Kriegsausschuß für Ersatzfutter, G. m. b. H., zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle wärmstens gedankt sei.

während $2\frac{1}{4}$ Stdn. 200 g einer 40-proz. wäßrigen Lösung von Acetaldehyd unter Turbinieren zugetropft. Danach wird noch 20 Min. weiter gerührt.

Die Reaktionsflüssigkeit, aus der sich reichliche Mengen eines gelbroten Öles abgeschieden haben, wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende rote Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Von den folgenden 6 Fraktionen:

I.	30—50° bei 14 mm	IV.	130—160° bei 14 mm
II.	50—105° „	V.	160—180° „
III.	105—130° „	VI.	180—195° „

erstarren Nr. IV und Nr. VI zu einer gelben krystallinischen Masse, der noch etwas gelbes bzw. rotes Öl anhaftet. Nach dem Abpressen auf Ton wird das der Fraktion IV entstammende Produkt zweimal aus Benzin (Sdp. 70° bis 90°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so das 5-[α -Furyl]-pentadienal-(1) in Gestalt gelber, in Alkohol, Äther und Benzol gut löslicher Blättchen von schwach aromatischem Geruch. Mit Wasserdampf sind sie flüchtig; Sonnenlicht wirkt auch bei Luftabschluß allmählich zersetzend ein, derart, daß sich ein in Ligroin und Alkohol unlösliches Produkt bildet. Der Schmelzpunkt des reinen Aldehyds liegt bei 66°. Seine Lösungsfarbe in konz. Salzsäure ist orange. Über die Ausbeute gibt das nachstehende, von einem besonders günstigen Versuch¹⁴⁾ herrührende Destillations-Schema nähere Auskunft.

Fraktion	Temperaturgrenzen (°)	D r u c k	Zusammensetzung der Fraktion	Rohausbeute an Krystallen, pro 100 g Furfurole
1	bis 130	10—15 mm Wasserstrahl-Pumpe	Öl + Furfur-acrolein	—
2	130—160	5 mm Volmer-Pumpe	Krystalle von Di-vinylen-furole	25
3	160—180	14 mm Volmer-Pumpe	Krystalle von Tri-vinylen-furole	0.5
4	180—200	28 mm Volmer-Pumpe	rotes Öl	—
5	200—250	55 mm Volmer-Pumpe	ölige u. dampfförmige Zersetzungsprodukte	—

0.2349 g Sbst.: 0.6267 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₉H₈O₂. Ber. C 72.98, H 5.41. Gef. C 72.77, H 5.42.

Das Oxim des *strepto*-Di-vinylen-furoles bildet nach dem Umkrystallisieren aus Toluol ganz schwach gelbstichig weiße, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 127°.

0.1205 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 746 mm). — C₉H₈O₂N. Ber. N 8.59. Gef. N 8.60.

Das Phenyl-hydraxon des 5-[α -Furyl]-pentadienals-(1) entsteht sehr leicht aus den Komponenten in alkoholischer Lösung bei gelindem

¹⁴⁾ Dieser Versuch ist von Hrn. W. Stade (loc. cit.) durchgeführt worden.

Erwärmen. Der beim Ausfällen mit Wasser gebildete Krystallbrei liefert durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 153° , die sich im Lichte verfärben.

0.2146 g Subst.: 22.25 ccm N (20° , 756 mm). — $C_{15}H_{14}ON_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.93.

7-[α -Furyl]-heptatrienal-(1) (II, n = 3).

Die durch Abkühlen in Eis möglichst vollkommen zum Erstarren gebrachte Fraktion VI bzw. die Fraktion 3 von der Darstellung des Divinylen-furools wird von anhaftendem rotem Öl durch Abpressen auf Ton befreit und getrocknet. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, Sdp. $90-110^{\circ}$, unter Zusatz von wenig Tierkohle, liefert goldgelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin lösen. Am Licht ist der Aldehyd wie seine niedrigeren Homologen unter Bildung eines in Alkohol unlöslichen, harzartigen Produktes zersetzlich, in konz. Salzsäure löst er sich mit violettstichig roter Farbe. Die Ausbeute an reiner Substanz, auf Furfurol berechnet, beträgt ca. 0.3% (vergl. die obige Übersicht). Der Schmelzpunkt liegt bei 111° . Die tiefgrüne Farbenreaktion, die der Aldehyd mit den Salzen aromatischer Amine gibt, wird später ausführlicher besprochen werden.

19.785 mg Subst.: 54.70 mg CO_2 , 10.455 mg H_2O .

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.82, H 5.80. Gef. C 75.43, H 5.91.

Das zugehörige Phenyl-hydraxon, das sich glatt auf dem üblichen Wege erhalten läßt, schießt aus Ligroin in feinen goldgelben Nadeln vom Schmp. 183° an, die im Lichte zersetzlich sind.

3.434 mg Subst.: 0.3313 ccm N (24° , 758 mm). — $C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.60. Gef. N 11.06.

**461. Géza Zemplén und Géza Braun:
Reduktionsvermögen der methylierten Zucker.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]
(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Bei synthetischen Versuchen zur Gewinnung von Disacchariden erhielten wir Fraktionen, die in ihren Eigenschaften als Disaccharid-Derivate anzusehen waren, jedoch war die Menge derselben (einige Gramm Substanz) nicht genügend, um die Konstitutionsermittlung nach der Methode von Irvine und seinen Schülern ausführen zu können. Nach dieser Methode muß man nämlich das vollständig methylierte Disaccharid durch Hydrolyse spalten, und die Spaltungsprodukte in Substanz isolieren. Dies läßt sich mit allzu kleinen Substanzmengen nicht ausführen. Deshalb suchten wir nach einer anderen Methode die Hydrolysenprodukte des methylierten Disaccharids zu erkennen.

Unser Gedankengang war folgender: Es ist nicht wahrscheinlich, daß die verschiedenen Trimethyl-glykosen, die bei der Hydrolyse von verschieden konstituierten reduzierenden Disacchariden entstehen, in ihrer Reduktionskraft gleich sind. Findet man aber genügend große Unterschiede in der Reduktionskraft, so ist dadurch eine Möglichkeit geboten, die Knüpfungsstelle der beiden Glykose-Komponenten zu ermitteln, wozu 0.1 g des vollkommen methylierten Disaccharids genügen.