

Glucosido(1.4)-fructosid(2.6) wäre also wohl ein hinreichender Ausdruck für die heute gültige Struktur des Rohrzuckers.

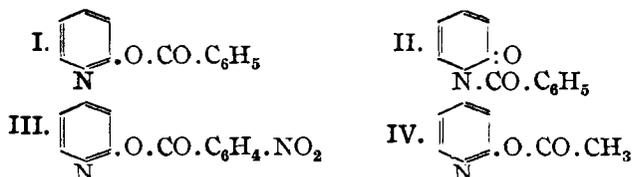
Zu der oben benutzten Bezeichnung Glucosido-glucosan für das Anhydrid $C_{12}H_{20}O_{10}$ eines Disaccharids $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist noch zu sagen, daß mir für alle Anhydride, die aus einem Saccharid durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser unter Beteiligung der Carbonyl- bzw. Lactolgruppe⁶⁾ abzuleiten sind, die Endung „osan“ (zusammengezogen aus Ose-Anhydrid) die zweckmäßigste erscheint. Dagegen sollte die Bezeichnung Anhydro-zucker, z. B. Anhydro-glucose, bei solchen Zucker-Derivaten zur Anwendung kommen, welche die Carbonyl- bzw. Lactolgruppe noch unverseht enthalten.

477. A. E. Tschitschibabin und P. G. Szokow: Über die Acylierung des α -Oxy-pyridins.

(Eingegangen am 21. Oktober 1925.)

Als Resultat seiner Untersuchungen über die Acylierung von α - und γ -Oxy-pyridinen ist H. Meyer¹⁾ zur Überzeugung gelangt, daß acylierte Derivate der α - und γ -Oxy-pyridone äußerst unbeständig und einige von ihnen, insbesondere die Acetylprodukte, überhaupt nicht existenzfähig sind. Diese und andere anomale Eigenschaften der α - und γ -Pyridone erklärt H. Meyer durch die Annahme, daß diesen Verbindungen keine bestimmte Konstitution zukommt, im besonderen, daß ein Wasserstoffatom hier nicht durch eine N- oder O-Valenz gebunden sei, sondern eine extraradikale Stellung in der Bindungssphäre beider Atome besetze. Wird das H-Atom der (N, O)H-Gruppe substituiert, so soll das entsprechende Derivat je nach dem Charakter der Substituenten entweder ausgesprochene Affinität zum N oder zum O aufweisen, d. h. ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffderivat sein; ist keine überwiegende Affinität zu einem der beiden Atome vorhanden, so kann nach H. Meyer die Substitution vollständig ausbleiben oder ein Gemisch beider möglichen Derivate entstehen.

Die Untersuchung von Tschitschibabin und O. Oparina²⁾ zeigte aber schon, daß Benzoylierungsversuche des α -Pyridons unter den verschiedensten Bedingungen immer zur Bildung des bei 42° schmelzenden Benzoyl-derivats des α -Pyridons führen, dessen basische Eigenschaften beweisen, daß es unzweifelhaft von den beiden möglichen Strukturformeln I und II die Struktur I besitzt.



Ganz analog haben wir jetzt durch die Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf das α -Pyridon das entsprechende *O-p*-Nitro-

⁶⁾ Wegen der Bezeichnung „Lactol“ vergl. B. Helferich und F. A. Fries, B. 58, 1246 [1925].

¹⁾ M. 26, 1303—1310 und 1311—1330 [1905].

²⁾ Ж. 54, 153 [1925].

benzoat des α -Oxy-pyridins (III) dargestellt. Aber auch das nach H. Meyer nicht existenzfähige *O*-Acetylderivat des Oxy-pyridins (IV) konnten wir leicht erhalten, als wir die Acetylierung des α -Pyridons unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser ausführten. Dieses Acetylderivat zeichnet sich durch die außergewöhnlich leichte Verseifbarkeit aus, welche die Pyridon-Struktur für dasselbe völlig ausschließt.

Daraus folgt, daß auch hier, wie in allen anderen Tautomerie-Fällen, der Laarsche Grundgedanke über die Zwillingsstruktur von tautomeren Verbindungen zu falschen Schlüssen führt, und daß vielmehr die geistreiche Idee von Butlerow über die reziproken Umwandlungen einer Molekel von verschiedener, ganz bestimmter Struktur der einzige zuverlässige Leitstern für Untersuchungen der tautomeren Substanzen bleibt.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid auf α -Pyridon.

Das α -Pyridon wurde in einer kleinen Menge Wasser aufgelöst und dazu die zweifache Menge *p*-Nitro-benzoylchlorid zugesetzt. Dann wurde eine starke Alkalilösung bis zu auch nach dem Schütteln bleibender alkalischer Reaktion zugegossen; dabei erwärmte sich das Gemisch stark, und es bildete sich eine weiße Kruste. Nach kurzem Erwärmen bis zum Schmelzen der weißen Kruste und nachfolgendem Erkalten des Gemisches wurde die wiedererstarre Masse abfiltriert, mit verd. Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus warmem Ligroin umkrystallisiert. Dabei schied sich das α -Pyridyl-*p*-nitrobenzoat (III) in kleinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 115—116° aus.

0.1325 g Subst.: 13.7 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{12}H_8O_4N_2$. Ber. N 11.48. Gef. N 11.69.

Auch beim Verschmelzen von *p*-Nitro-benzoylchlorid mit der äquimolekularen Menge wasserhaltigen Pyridon-Natriums (siehe unten) bildete sich dieselbe Verbindung mit guter Ausbeute.

Einwirkung von Acetylchlorid auf wasserfreies Pyridon-Natrium.

Das nach Tschitschibabin und Rjasanzew³⁾ durch Fällen des α -Pyridons aus wäßriger Lösung mit konz. Natronlauge und Umkrystallisieren des gebildeten Niederschlags aus Alkohol in schönen Blättchen erhaltene Pyridon-Natrium enthielt 2 Mol. Krystallwasser.

Beim Trocknen des Präparats auf einem kochenden Wasserbade im Vakuum verloren die verschiedenen Proben im Mittel 23.31 % ihres Gewichtes. Ber. für $C_5H_4ONNa + 2H_2O$ 23.53 % H_2O .

Darstellung des α -Pyridylacetats (IV).

19.4 g wasserfreies Pyridon-Natrium wurden in einen mit Kühler und Luftpumpe verbundenen Claisenschen Kolben eingetragen und dazu tropfenweise 9.5 g (die theoretische Menge) Acetylchlorid vorsichtig hinzugefügt. Jeder Tropfen rief eine ziemlich starke Erwärmung hervor. Nach dem Hinzugeben der ganzen Menge des Acetylchlorids wurde der Kolben auf einem kochenden Wasserbade erwärmt, wobei einige Tropfen Acetylchlorid überdestillierten. Dann wurde das Produkt bei 10 mm Druck destilliert. Dabei ging zuerst eine flüssige, bei 110—112° siedende Fraktion über. Dann stieg die Temperatur bis auf 164°, wobei kleine Mengen eines

³⁾ Ж. 47, 1571 [1915].

im Kühler erstarrenden Anteils übergangen, während der geringe Rest sich zu zersetzen begann. Die Fraktion 110—112⁰ wurde nochmals unter 10 mm Druck destilliert, wobei sie bei derselben Temperatur siedete.

0.1458 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 0.4403 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — Spez. Gewicht des Acetats $d_{4}^{15.3} = 1.1475$.

Wie es scheint, bleibt das α -Pyridylacetat bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, z. B. in zugeschmolzenen Glasröhrchen, unverändert. Bei Zutritt von Feuchtigkeitsspuren, besonders am Licht, wird es erst blau, dann grün und gibt beim Destillieren nach längerem Aufbewahren eine niedrig siedende, nach Essigsäure riechende Fraktion, während ein großer, hochsiedender Rest übrig bleibt.

In Wasser-Lösungen verseift sich der Ester rasch, so daß im Gegensatz zum α -Pyridylbenzoat von Tschitschibabin und O. Oparina sein Chloroplatinat nicht erhalten werden konnte. Eine Platinchlorid-Lösung fällt aus wäßrigen, wie auch aus alkoholischen Lösungen des Acetats das reine Chloroplatinat des α -Pyridons aus.

Die Lösungen des Acetats in Alkohol riechen nach Essigsäure, und selbst eine frische alkoholische Lösung des Acetats schied beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung das reine Pikrat des α -Pyridons vom Schmp. 170⁰ aus.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

478. D. Vorländer und Ulrich Haberland: Mikrobestimmung von Schmelz- und Übergangspunkten.

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1925.)

Schmelz- und Übergangspunkte sind am besten mikroskopisch zu beobachten, doch dann gerade am schwierigsten zu bestimmen. Man kann nun bei horizontaler Lage des Mikroskops ein geräumiges Glasgefäß mit einer geeigneten Flüssigkeit zwischen Objektisch und Objektiv bei schwacher Objektivvergrößerung aufstellen, die Substanz zwischen zwei Deckgläschen im Reagirrohr mit Thermometer in das Bad einführen, dieses wie gewöhnlich heizen und den Schmelzpunkt der Substanz ermitteln. Zur Mikrobestimmung von Übergangspunkten zwischen 0⁰ und etwa 40⁰ hat sich diese Apparatur als die brauchbarste erwiesen.

Auch das kürzlich beschriebene Kühl-Polarisations-Mikroskop¹⁾ läßt sich ohne weiteres in ein Heiz-Polarisations-Mikroskop zur Bestimmung von Schmelzpunkten bis zu 450⁰ verwandeln, wenn man eine Glas-Cuvette aus resistentem Glase mit konz. H₂SO₄ (und K₂SO₄) oder mit Salpeter-Gemisch an Stelle des Kühlgefäßes einsetzt.

Jedoch, allen diesen Anordnungen²⁾, die für Messungen bei tiefen und tiefsten Temperaturen unvermeidlich sind, haftet ein Übelstand an: Heizung und Kühlung des Bades sind zu langwierig, zumal bei Beobachtung von monotrop-polymorphen oder von zersetzlichen Substanzen, bei denen Überkühlung und Heizung ziemlich rasch erfolgen müssen, wenn man irgend etwas sehen

¹⁾ B. 58, 1802 [1925].

²⁾ vergl. auch K. Schaum und K. Unger, Z. a. Ch. 132, 91 [1923].