

standene Brom läuft in Tropfen die Wand herab, der verdampfende Teil des Broms wird in U kondensiert. Nach vollendeter Zersetzung wird E wieder auf -80° gekühlt, um das Brom einzufrieren. Jetzt wird nach Umstellung von H_1 und H_2 der freigewordene Sauerstoff mit Kohlendioxyd in das Azotometer übergetrieben. Zum Schluß werden E und U_1 abgeschnitten; das in ihnen enthaltene Brom wird jodometrisch bestimmt.

Analysenbeispiele.

- 1 a) Sauerstoff: 56.4 ccm (752 mm, 21°) = 2.31 MMole O_2 .
 b) Brom: 23.4 „ n_{10} -Thiosulfat = 2.34 mg-Atome Br.
 Atomverhältnis Br : O = 1.00 : 1.97.
- 2 a) Sauerstoff: 38.1 ccm (748 mm, 20°) = 1.56 MMole O_2 .
 b) Brom: 15.75 „ n_{10} -Thiosulfat = 1.575 mg-Atome Br.
 Atomverhältnis Br : O = 1.00 : 1.98.

209. S. M. Strepkov: Über ein neues Disaccharid „Labiöse“ (Vorläufige Mitteil.).

[Aus d. Universität Samarkand, U.d.S.S.R.]

(Eingegangen am 6. April 1937.)

Aus der Wurzelknolle der Frühlings-Ephemeroide „*Eremostachys labiosa*“ (Ordn. Labiata) konnte ein Zucker gewonnen werden, der auf Grund vorläufiger Untersuchung ein Disaccharid vom Typus der Trehalose darstellt und „Labiöse“ genannt sei. Das Disaccharid krystallisiert aus verd. Alkohol in flachen, vierseitigen mikroskopischen Prismen. Es schmeckt schwach süß, dreht in Wasser $+140^{\circ}$ ohne Mutarotation und reduziert Fehlingsche Lösung erst nach 8 Min. langem Erhitzen mit verd. Salzsäure auf etwa 68° . Das rechtsdrehende Hydrolysat bleibt nach 24-stdg. Aufbewahren rechtsdrehend.

Das Disaccharid besteht offenbar aus einem Molekül Galaktose und einem Molekül Ketose. Mit Hefe ist es nicht vergärbbar.

Beschreibung der Versuche.

1) Isolierung: Die trocknen, feingepulverten und gesiebten Wurzelknollen von *Eremostachys labiosa* wurden mit siedendem 96-proz. Alkohol 3—4 Stdn. extrahiert, der alkoholische Auszug abgegossen und der Rückstand nochmals mit heißem Alkohol behandelt. Nach Entfernung des Alkohols im Vakuum wurde der Sirup in Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und wieder zum Sirup eingedampft. Durch Vermischen mit viel 96-proz. Alkohol schied sich der Zucker als gelbliches Öl aus, das sich nach dem Abgießen des Alkohols und Trocknen in eine weiße amorphe Masse verwandelte. Nach 3-maliger Umfällung reduzierte der ausgeschiedene Stoff Fehlingsche Lösung nicht mehr. Er wurde in wenig warmem Wasser gelöst und mit 96-proz. Alkohol bis zur beständigen Trübung versetzt. Durch Rühren und weiteren Alkoholzusatz schieden sich im Laufe von 1—2 Tagen

Krystalle ab vom Schmp. 156—158°. Zur Analyse wurde nochmals aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 156—157°

$[\alpha]_D^{20} = +1.88^\circ \times 100 / 1.335 \times 1 = +140.82^\circ$ (in Wasser).
0.2669, 0.4096 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.065^\circ, 0.11^\circ$.
Mol.-Gew. Gef. 376.25, 348.16.

2) Prüfung auf Galaktose: 1.288 g des krystallinischen Zuckers wurden in 18 ccm Salpetersäure (d 1.15) gelöst und bei 69—70° auf dem Wasserbade oxydiert. Die bis auf ein Drittel des anfänglichen Volumens verdunstete Lösung wurde abgekühlt, die ausgeschiedene Schleimsäure mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Gef. 0.4030 g \approx 0.5450 g Galaktose (n. d. Tab. von van der Haar¹⁾), was etwa 50% des untersuchten Zuckers entspricht. Die gewonnene Schleimsäure war optisch inaktiv; Schmp. nach langsamem Erhitzen: 206°.

3) Prüfung auf Ketose nach Seliwanoff: Die wäßrige Lösung des Zuckers wurde mit dem gleichen Raumteil 25-proz. Salzsäure und einigen Resorcin-Kryställchen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einigen Minuten erschien eine rote Färbung, sodann ein Niederschlag. Der Niederschlag löste sich in 96-proz. Alkohol unter Rotfärbung.

4) Prüfung auf Gärung: Der Versuch wurde im Einhorn-Rohr mit Hilfe von Preßhefe bei 18—19° durchgeführt. Nach 3 Tagen war noch keine Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten.

210. Hans Bode: Untersuchungen an Brücken-Ringsystemen. Dichte, Brechung und Verseifung von Estern.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]
(Eingegangen am 20. April 1937.)

Nachdem durch die Dien-Synthesen Verbindungen mit Ringsystemen, die eingebaute Brücken enthalten, leicht zugänglich¹⁾ und insbesondere bei dem Ringsystem des Bicyclo-[1.2.2]-heptans durch die Arbeiten von Alder und Stein¹⁾ die Konstitution und Konfiguration zahlreicher Derivate festgelegt worden waren, erschien eine Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften lohnend, einerseits um einen Vergleich mit den Gesetzmäßigkeiten der monocyclischen Reihe durchzuführen, andererseits um durch irgendwelche festen Regeln Möglichkeiten zu erhalten, die chemischen Konfigurationsbeweise zu stützen und zu ergänzen. Als Ansätze in dieser Richtung liegen vor Untersuchungen über die energetischen Verhältnisse aus Verbrennungswärmen²⁾ und über die Dissoziationsverhältnisse von Dicarbonsäuren³⁾.

Im folgenden soll über Dichte, Brechung und Verseifungsgeschwindigkeit von Estern berichtet werden. Der erste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit den Ergebnissen an Derivaten des Norcamphans, und zwar werden

¹⁾ Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin 1920.

¹⁾ O. Diels u. K. Alder, A. **460**, 98 [1928] ff. Von den zahlreichen Arbeiten werden im folgenden zitiert: K. Alder u. G. Stein, A. **514**, 211 (III); **525**, 183 (VI), 221 (VII), 247 (VIII) [1936].

²⁾ K. Alder u. G. Stein, B. **67**, 613 [1934].

³⁾ H. Bode, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 231 [1934].