

ausgeführt, zu erkennen und den Procentgehalt eines Papiers an Holzstoff annähernd zu bestimmen, was bis jetzt nicht möglich war. Presst man das befeuchtete Dimethylparaphenyldiaminpapier zwischen ein Holzschliffhaltiges Blatt, so färbt sich dieses tief fuchsinroth. Das nur harzhaltige Papier färbt das Diderivat nur zart rosa.

Noch grösser sind die Unterschiede, wenn man die Reaction mit gewogenen Papierstreifen in Probirröhren vornimmt und einige Tropfen Essigsäure oder Thonerdesulfat zusetzt, wobei nach kurzer Zeit bei Anwesenheit einiger Stückchen Dimethylparaphenyldiaminpapiers die Holzstoffhaltigen Papiere sich fuchsinroth färben, und so colorimetrisch die Menge des geschliffenen Holzes erkennen lassen. Ich werde suchen, Herrn Schuchardt in Görlitz zu veranlassen, mit den beiden Reagentien eine Farbenscala für den Procentgehalt der Papiere an Holzschliff darzustellen.

Berlin, im December 1886.

Gad's Abtheilung des physiologischen Instituts.

673. E. Baumann: Ueber eine einfache Methode der Darstellung von Benzoësäureäthern.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bringt man in Wasser gelöste Alkohole mit Benzoylchlorid zusammen und schüttelt mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so erhält man die Ester der Benzoësäure. Diese Reaction lässt sich mit Vortheil benutzen, um die Gegenwart kleiner Mengen von Alkohol, auch bei starker Verdünnung, nachzuweisen¹⁾. Sie eignet sich aber ganz besonders, um die Ester der verschiedenen Kohlenhydrate zu gewinnen. Man kann den Versuch leicht so einrichten, dass eine grössere oder geringere Anzahl von Benzoylgruppen eingeführt wird. Hierbei entstehen immer Gemenge mehrerer Ester, welche mitunter nur schwer von einander getrennt werden können. Die Ausbeute ist eine reichliche, und das Estergemenge ganz farblos. In einzelnen Fällen halten die Ester Benzoylchlorid sehr energisch

¹⁾ Ich bediene mich dieser Reaction schon seit längerer Zeit, um beim gerichtlichen Nachweis des Alkohols aus dem gebildeten Benzoëster die Menge des Alkohols annähernd zu schätzen. Auch geringe Spuren von Methylalkohol im Aceton lassen sich leicht durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge erkennen.

fest, so dass wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge erforderlich ist, um ein chlorfreies Product zu erhalten.

Auf die Ausbeute und Zusammensetzung der Ester ist von grossem Einfluss die Concentration der mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu behandelnden Substanz. Es gelingt nie, aus einer mässig concentrirten Lösung, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzoylchlorid, das Kohlehydrat völlig in das Gemenge der in Wasser unlöslichen Ester umzuwandeln.

5 g Traubenzucker in 15 g Wasser gelöst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10 pCt. vermischt, und die Lösung mit 30 ccm Benzoylchlorid, welche auf einmal zugesetzt wurden, so lange geschüttelt, bis kein Geruch von Benzoylchlorid mehr wahrnehmbar blieb. Das so gebildete Estergemenge wog an 13 g; es stellt eine weisse, undeutlich krystallisirte Substanz dar, welche bei 60—64° schmilzt und erweist sich als ein Gemenge von Estern, dessen Zusammensetzung einem Tetrabenzoyltraubenzucker sehr nahe kommt:

	Ber. für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$		Gefunden
C_{34}	408	68.45	68.82 pCt.
H_{18}	28	4.69	4.95 »
O_{10}	160	26.85	— »
	596	99.99	

Der Ester ist in Wasser völlig unlöslich, er löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol; beim langsamen Verdunsten dieser Lösungen krystallisirt ein Teil der Substanz, während der grössere Teil als allmählig erstarrender Syrup zurückbleibt.

Setzt man das Benzoylchlorid allmählig zu der verdünnten alkalischen Traubenzuckerlösung, so resultiren flüssige oder halbfüssige Producte, welche mit dem von Berthelot dargestellten Dibenzoyl-Traubenzucker grösste Aehnlichkeit besitzen.

Die mehrfach benzoylirten Traubenzucker sind sehr beständig; durch Kochen mit Säuren und Alkalien werden sie nur langsam zerlegt; dabei erhält man neben der abgespaltenen Benzoësäure, wie es scheint, andere Producte, als bei der Einwirkung dieser Reagentien auf den Traubenzucker selbst. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen mit den Estern des Traubenzuckers nur langsam reducirt. Bei ein- und zweifach benzoylirtem Traubenzucker tritt diese Reaction noch ziemlich leicht ein; bei den Estern mit einer grösseren Zahl von Benzoylgruppen findet keine wahrnehmbare Reduction mehr statt, auch wenn man sie längere Zeit mit Fehling'scher Lösung und überschüssiger Kalilauge kocht.

Dieses Verhalten und die gänzliche Unlöslichkeit der Ester in Wasser und Alkalien kann man benutzen, um sehr geringe Mengen von Traubenzucker nachzuweisen, und insbesondere den letzteren von anderen Körpern abzuscheiden. 1—2 mg Traubenzucker in 100 ccm

Wasser gelöst, geben beim Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid und der entsprechenden Menge von Natronlauge einen sehr bemerkbaren, flockigen Niederschlag des benzoylirten Traubenzuckers.

Im normalen Harn sind mehrere Substanzen enthalten, welche beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Wasser und Alkalien unlösliche Ester bilden; nach vorläufigen Versuchen scheint hierbei immer etwas von einem benzoylirten Traubenzucker ausgefällt zu werden. Gelingt es, bei dieser Probe andere Stoffe ausser dem Traubenzucker vollkommen auszuschliessen, so ist dieselbe geeignet, Spuren dieses Kohlehydrats, welche auf anderem Wege nicht entfernt sicher nachgewiesen werden können, noch erkennen zu lassen.

Ueber diese Versuche hoffe ich bald eingehender in der Zeitschrift für physiologische Chemie zu berichten.

Ebenso wie aus dem Traubenzucker lassen sich aus allen löslichen Kohlehydraten und den Glycosiden Benzoylverbindungen gewinnen. Die Producte aus dem Rohrzucker halten energisch Benzoylchlorid zurück.

Ein beim Schütteln einer Lösung von 5 g Rohrzucker in 15 g Wasser mit 210 ccm Natronlauge von 10 pCt. und 30 ccm Benzoylchlorid gewonnenes Estergemenge stellte eine krystallinische Substanz dar, deren Zusammensetzung dem Hexabenzoyl-Rohrzucker sehr nahe kommt.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_{11} (C_7H_5O)_6$		Gefunden
C	67.08	66.97 pCt.
H	4.76	5.18 »

Aehnliche Estergemenge mit grösserer oder kleinerer Zahl von Benzoylgruppen wurden aus verschiedenen Glycosiden, dem Glycogen-Dextrin dargestellt; vorläufig soll von den hierher gehörigen Substanzen nur eine Benzoylverbindung des Glucosamins noch erwähnt werden, welche sehr leicht im reinen Zustande gewonnen werden kann. 5 g salzsaures Glucosamin in 20 g Wasser gelöst lieferten beim Schütteln mit 20 ccm Benzoylchlorid und 140 ccm Natronlauge von 10 pCt. 11.5 g einer krystallinischen Masse des Estergemenges. Letzteres giebt an Alkohol in der Kälte die Ester mit geringerer Zahl von Benzoylgruppen ab. Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Rückstand liefert bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lange Nadeln von Tetrabenzoylglucosamin, welches bei 197—198° unter Bräunung schmilzt.

Analyse:

Ber. für $C_6H_9NO_5 (C_6H_5CO)_4$			Gefunden	
C_{34}	408	68.57	68.5	69.01 pCt.
H_{29}	29	4.87	5.04	4.77 »
N	14	2.35	2.30	— »
O_9	144	24.20		
	595	99.99		

Die Bildung des Tetrabenzoylglucosamins zeigt an, dass das Glucosamin 4 alkoholische Hydroxylgruppen enthält. Es wäre freilich möglich, dass auch in die Amidgruppe ein Benzoylrest eingetreten wäre. Allein eine solche Annahme wird widerlegt durch den Umstand, dass das Tetrabenzoylglucosamin sich leicht mit Jodmethyl verbindet und dass Ammoniak und Ammoniakbasen bei der vorliegenden Art der Benzoylirung nicht substituirt werden. Amidosäuren können dagegen unter denselben Umständen wie Alkohole in wässriger Lösung benzoylirt werden, wie J. Baum¹⁾ kürzlich gezeigt hat.

Das Tetrabenzoylglucosamin ist in Wasser unlöslich, es löst sich schwer in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether. Es giebt mit starken Säuren nur unbeständige Salze, welche schon durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter geringer Braunfärbung allmählich vollständig zersetzt, indem Benzoësäure und aller Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten werden. Die Zersetzung dieses Benzoylesters durch Alkalien führt, wie es scheint, zu anderen Producten als diejenige des Glucosamins selbst, welches unter Bildung schwarzbraun gefärbter Massen durch Alkalien zerlegt wird. Ledderhose hat bei dieser Zersetzung neben Milchsäure Brenzcatechin erhalten, dieselben Producte, welche, wie Hoppe-Seyler zuerst gezeigt hat, bei der Einwirkung von Alkalien auf die verschiedensten Kohlehydrate gebildet werden.

Neben dem Tetrabenzoylglucosamin entstehen bei der oben geschilderten Reaction mehrere Ester mit geringerer Anzahl von Benzoylresten. Die Bildung dieser Körper gelingt nicht beim Erhitzen des Glucosaminsalzes mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid, weil hierbei weitere Zersetzung eintritt. Die Bildung jener Körper ist auch deshalb bemerkenswerth, weil, wie Tiemann und Ledderhose übereinstimmend gefunden haben, das Glucosamin sonst sehr schwer jeder Art von Substitution zugänglich ist.

Das Glycerin bildet beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge ein festes Estergemenge, welches zum grössten Theil aus Glycerin-Dibenzoat besteht. Dieses krystallisirt aus Petroläther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70°; in Alkohol, Aether, Chloroform ist dieser Ester sehr leicht, in Wasser unlöslich.

Analyse:

	Ber. für $C_3H_5 \left(\begin{array}{c} OH \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{array} \right)_2$		Gefunden
C ₁₇	204	68.00	68.18 pCt.
H ₁₆	16	5.03	5.19 »
O ₅	80	—	— »
	300		

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chemie. 9, 465.

Die Bildung der Glycerinester erfolgt sehr leicht; bei genügendem Ueberschuss von Benzoylchlorid wird das Glycerin der Lösung beinahe völlig entzogen. Filtrirt man ab und schüttelt das Filtrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so erhält man noch eine geringe Menge des Esters, und die Lösung ist dann frei von Glycerin. Man kann daher wahrscheinlich diese Reaction, obwohl sie ein Gemenge von Estern liefert, benutzen, um in Getränken das Glycerin auf einfache Weise quantitativ zu ermitteln; es käme hierbei wesentlich darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen ein Product von constanter Zusammensetzung gebildet wird.

Freiburg i. Br., den 11. December 1886.

674. Carl Heyer: Zur Wasserbestimmung in Strontian-dihydrat.

(Eingegangen am 20. December).

Der soeben erschienene Artikel des Herrn A. Finkener »Ueber das Verhalten des Strontiumoxydhydrates gegen trockene Kohlensäure« (Diese Ber. XIX, 2958—2963) veranlasst mich, meinen Standpunkt in dieser Sache zu wahren.

Die von mir zuerst gemachte Beobachtung, dass beim Behandeln von Strontiumoxyd mit Wasserdampf sich Strontiidihydrat $\text{SrO}, 2\text{H}_2\text{O}$ als eine wohl charakterisirte chemische Verbindung bildet, ist trotz meiner am 25. März 1885 dem Kaiserlichen Patentamte eingereichten Analysen und kürzlich (Diese Ber. XIX, 2684—2690) veröffentlichten Versuche und ungeachtet der von Herrn Degener dafür beigebrachten analytischen Beweismittel in starken Zweifel gezogen worden.

Nachdem jedoch jetzt auch Herr R. Finkener durch drei Versuche dargethan hat, dass 1 Mol. Strontiumoxyd beim Behandeln mit Wasserdampf genau 2 Mol. Wasser aufnimmt, dürfte auch für Alle, welche mit Herrn Scheibler bisher noch annahmen, dass bei obiger Behandlung Strontianmonohydrat oder ein zufälliges Hydratgemisch von Monohydrat und einem wasserreicheren Hydrat entstehe, die Bildung von Strontiidihydrat auf dem von mir angegebenen Wege endgültig erwiesen sein.

Wenn nun in dieser Beziehung die Arbeiten des Herrn Finkener die Ergebnisse meiner Versuche durchaus bestätigen, so hat anderer-