

Ebenso sind beim Vergleich der Essigsäure mit dem isomeren Ameisensäuren Methyl die Kurven von Hantzsch und Scharf genau dieselben wie bei uns; die beobachteten Unterschiede in der Absorption für diese Isomeren sind also dieselben, und man muß hier wieder den Unterschied zahlenmäßig ausdrücken: wir finden, daß die Essigsäure ungefähr dreimal weniger absorbiert als das Ameisensäure Methyl. Ebenso sehen wir, daß die Absorption der Propionsäure zu derjenigen des isomeren Ameisensäuren Äthyls sich ungefähr wie 4 zu 7 verhält.

Es werden also für diese isomeren Körper bei den Absorptionsmessungen ganz deutliche Unterschiede gefunden. Dieses Resultat halten wir für wichtig, denn bei der Refraktionsmethode geben diese Körper dieselben Werte; die Absorptionsmethode ist also viel empfindlicher gegen molekulare Konstitutionsverschiedenheiten als die Refraktionsmethode.

Ob für die isomeren Ester die Absorption verschieden, wie wir es finden, oder gleich ist, wie es Hantzsch und Scharf angeben, kann, wie ich glaube, noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden, das Material ist zu gering, und die Körper sind sehr schwer in einer befriedigenden Reinheit zu erhalten.

Ein Punkt erscheint mir in den Resultaten von Hantzsch und Scharf und in den unserigen ganz verschieden: es ist das Verhalten der Ester in Wasser und in Alkohol; wir finden, daß die alkoholischen Lösungen mehr absorbieren als die wäßrigen, dagegen finden die obengenannten Autoren eine Identität. Diesen Punkt werden wir aufs neue durchprüfen.

465. Emil Votoček und R. Potměšil: Über Fucit.

(Eingegangen am 1. November 1913.)

Während die Oxydationsprodukte der bisher bekannten Methylpentosen schon ziemlich ausführlich untersucht worden sind, ist dies bei den entsprechenden Reduktionsprodukten der Methylpentosen nicht der Fall. Es sind bisher in der Literatur lediglich Angaben über Rhamnit von Fischer und Piloty¹⁾, sowie über den aktiven und racemischen Rhodeit von Votoček und Bulíř²⁾ veröffentlicht worden.

¹⁾ B. 23, 3103 [1890].

²⁾ Rozpravy České Akademie cis. Františka Josefa, Jahrg. 1905.

Es schien geboten, diese Lücke auszufüllen, um die Systematik der Methylpentosen-Reihe nach und nach zu vervollständigen. Wir tun dies, indem wir hier zunächst das Reduktionsprodukt der von Tollens seinerzeit entdeckten Fucose beschreiben wollen.

Es sei gleich bemerkt, daß sich der aus Fucose dargestellte Alkohol, der Fucit, in allen Stücken als wirklicher Antipode des Rhodeits herausstellte, wie dies übrigens vorauszusehen war, da ja der erstere von uns die Spiegelbild-Isomerie der Rhodeose und Fucose seinerzeit auf das bestimmteste bewiesen hat. Der Schmelzpunkt des aktiven Fucits, sowie jener des durch Kombinierung mit Rhodeit erhaltenen racemischen Alkohols stimmten vollkommen mit den entsprechenden Derivaten der Rhodeose überein; auch das spezifische Drehungsvermögen war dasselbe, freilich mit umgekehrten Zeichen.

Experimenteller Teil.

Die nötige Fucose wurde im wesentlichen nach der Tollensschen Vorschrift dargestellt:

10 kg Sektang (*Fucus vesiculosus*), von der Firma Merck bezogen, wurden zuerst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit kaltem Wasser mehrmals gewaschen, sodann mittels 3-prozentiger Schwefelsäure während 18 Stdn. im siedenden Wasserbade hydrolysiert. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde abgepreßt, die saure Flüssigkeit mit Ätzbaryt bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, zum Sieden gebracht, mit Kohlendioxyd in der Hitze genau neutralisiert und sodann filtriert. Die hierbei resultierende, stark braun gefärbte Lösung wurde unter Umrühren am Wasserbade auf ca. ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens eingedampft und der Rückstand mittels 96-prozentigem Alkohol gefällt, um gummiartige Substanzen zu entfernen. Diese Reinigungsoperation ist zweimal wiederholt worden. Der so gereinigte Zuckersirup wurde nun mit etwa doppelter Menge Wasser verdünnt, von den in der Lösung noch zurückgebliebenen Unreinigkeiten durch Versetzen mit mäßig konzentrierter Bleizuckerlösung befreit, abfiltriert und das klare, nach vorherigem Entbleien (mittels Schwefelwasserstoff) schwach gefärbte Filtrat zu einem ca. 25-prozentigen Sirup eingedampft. Nach dem Erkalten behandelten wir nun den Sirup mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, wobei nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung von krystallinischem Phenylhydrazon stattfand. Aus dem während etwa 48 Stunden im Dunkeln belassenen Reaktionsprodukt entfernten wir die schmierigen Anteile durch starkes Auspressen, verrieben den festen Rückstand mit genügender Menge verdünnten Alkohols zu einem feinen Brei und nutschten sodann rasch ab.

Das bräunlich-gelb gefärbte Hydrazon wurde jetzt in gewohnter Weise mittels Benzaldehyd auf Zucker verarbeitet. Der Zuckersirup erstarrte nach dem Impfen mit Fucose in einigen Tagen zu einer festen Masse, die, durch Verreiben mit 96-prozentigem Alkohol und scharfes Absaugen mehrere Male gereinigt wurde und dadurch auf

Fucose von $[\alpha]_D = -75.20^\circ$ verarbeitet wurde. Die Ausbeute betrug 33 g, gegen 3—3½ g, die Widtsoe und Tollens bei Anwendung von 4 kg *Fucus serratus* erhielten¹⁾.

Die Reduktion der Fucose wurde auf dieselbe Weise, wie seinerzeit bei der Rhodeose, bewerkstelligt, nämlich durch 2½-prozentiges Natriumamalgam unter Kühlen, Turbinieren, wobei die Reaktionsflüssigkeit mittels verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer gehalten war. Die Wasserstoffanlagerung fand nur sehr langsam statt, so daß die ganze Operation mehrere Wochen in Anspruch nahm (das gebildete Natriumsulfat wurde von Zeit zu Zeit durch Fällen mit Alkohol und Abdampfen der Flüssigkeit entfernt).

Aus dem rohen Reduktionsprodukte erhielten wir durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den reinen Fucit in silberglänzenden Blättchen. Er schmolz zwischen 153—154°, also übereinstimmend mit dem Rhodeit (153.5°), und hatte auch die richtige Zusammensetzung $C_6H_{14}O_5$.

Ber. C 43.37. Gef. C 43.30.

Er drehte in wäßriger Lösung schwach rechts. 13 ccm der Lösung enthielten 0.3991 g Fucit und 1.3 g krystallisierten Borax. Bei 20° fanden wir $[\alpha]_D^{20} = +4.7^\circ$, während der erstere von uns mit Buliř seinerzeit für den Antipoden Rhodeit unter ähnlichen Verhältnissen $[\alpha]_D = -4.6^\circ$ gefunden hatten.

Durch Kombinierung von äquimolekularen Mengen Fucit und Rhodeit in heißem, absolutem Alkohol haben wir eine kleine Menge racemischen Fucits (= *d,l*-Rhodeit) dargestellt. Er schmolz zwischen 168—170°, also übereinstimmend mit dem Präparate, das seinerzeit der estere von uns mit Buliř durch Reduktion der racemischen Rhodeose erhielt.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. Böhm. Techn. Hochschule.

466. P. Pfeiffer und E. Kramer: Zur Kenntnis der Nitro-tolane.

(Eingegangen am 4. November 1913.)

Nachdem wir vor kurzem die Darstellung und die Eigenschaften des *o,o'*-Dinitro-tolans beschrieben haben²⁾, soll im Folgenden auf das *p,p'*- und *o,p*-Dinitro-tolan eingegangen werden.

Vor einer Reihe von Jahren haben Elbs und Bauer³⁾ die Einwirkung von Natronkalk auf das Dibromid des *p,p'*-Dinitro-stilbens

¹⁾ B. 33, 139 [1900].

²⁾ B. 45, 1829 [1912]; siehe auch Kliegl und Haas, B. 44, 1209 [1911].

³⁾ J. pr. 2] 34, 345 [1886].