

isoliren vermochte, wenn nicht etwa die pechartigen Schmierren solche gewesen sind. Die höchst wahrscheinlich ebenfalls gebildete, aus Natriumäthylat und Chloressigäther entstehende Aethylglycolsäure habe ich bisher nicht berücksichtigt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass es mir bei einem Versuche, bei welchem ich die Natriumeinwirkung möglichst weit trieb, nicht gelingen wollte, irgend erhebliche Mengen von Acetylopropionsäure nachzuweisen, dass sich dagegen eine andere syrupartige Säure gebildet hatte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Anfang August 1868.

XIII. Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther und Zuckersäure;

von Dr. A. Baltzer,

Oberlehrer an der Industrieschule.

Vor einigen Jahren wandte Wislicenus *) die Einwirkung des Chloracetyls auf die neutralen Aether mehratomiger Säuren zur Ermittlung der Anzahl in ihnen enthaltener, durch negative Radicale ersetzbarer Wasserstoffatome an. Er gewann auf diesem Wege, ausser dem Acetylmilchsäureäther, den Acetyloäpfelsäureäther, Diacetyloweinsäureäther und Acetylocitronensäureäther, während A. Werigo den Tetracetylschleimsäureäther darstellte.

Wie die Schleimsäure, so ist auch die ihr isomere Zuckersäure als eine zweibasische, sechsvalente Säure :

*) Diese Annalen CXXIX, 175.



zu betrachten, wofür namentlich das von Heintz dargestellte Bleisalz :



zu sprechen scheint. In diesem Falle sollte auch ihr neutraler Aether sich in ein vierfach acetylisirtes, dem Tetracetyloschleimsäureäther von Werigo isomeres Derivat überführen lassen.

Herr Prof. Wislicenus hatte bereits früher, als er versuchsweise Chloracetyl auf den neutralen Zuckersäureäther einwirken liefs, die Bildung einer krystallinischen Substanz beobachtet, und veranlafte mich zur Ausführung der betreffenden Untersuchung.

1. *Einwirkung von Acetylchlorür auf Zuckersäureäther und Zuckersäure.*

Der Zuckersäureäther wurde nach dem von Heintz angegebenen Verfahren dargestellt und im krystallinischen Zustand mit mehr als 4 Moleculen Acetylchlorür im Kölbchen übergossen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure die Reaction ein und vollendet sich leicht durch schwaches Erhitzen des Kölbchens.

Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines klein-krystallinischen Körpers ab, während die Hauptmasse des Zuckersäureäthers in ein mit Wasser nicht, wohl aber mit Alkohol mischbares Oel verwandelt wird. Es gelingt leicht, beide durch letzteres Lösungsmittel, von welchem der krystallinische Körper in der Kälte nicht aufgenommen wird, zu trennen.

Der krystallinische Körper wurde aus kochendem Alkohol mit Hilfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisirt.

Er scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung sehr schnell in Nadelchen ab, welche in allen Farben glitzern.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

- I. 0,1757 Grm. lieferten 0,0626 Wasser (0,006956 Wasserstoff) und 0,3006 Kohlensäure (0,081982 Kohlenstoff).
- II. 0,1550 Grm. lieferten 0,0544 Wasser (0,006044 Wasserstoff) und 0,2648 Kohlensäure (0,072218 Kohlenstoff).
- III. 0,1663 Grm. lieferten 0,0591 Wasser (0,006567 Wasserstoff) und 0,2835 Kohlensäure (0,077318 Kohlenstoff).

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10}H_{10}O_8$:

berechnet			gefunden			Mittel
			I.	II.	III.	
C_{10}	120	46,51	46,66	46,59	46,49	46,58
H_{10}	10	3,88	3,98	3,90	3,95	3,94
O_8	128	49,61	—	—	—	49,48
<hr/>						<hr/>
100,00						100,00.

Erwägt man, daß dem neutralen Zuckersäureäther wohl stets in gewisser Menge Zuckersäure, durch Einwirkung von Wasser aus jenem entstanden, beigemischt ist, so liegt der Gedanke nahe, daß dieser Körper, wenigstens seiner Formel nach zu schließen, aus Zuckersäure entstanden sei.

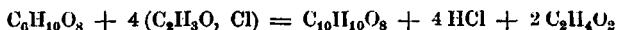
In diesem Falle mußte er in größerer Menge aus Zuckersäure direct durch Einwirkung von Chloracetyl darstellbar sein.

In der That gelingt dieß auch ganz leicht. Die Zuckersäure, auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, wird schon in der Kälte von Chloracetyl angegriffen, jedoch vollzieht sich die Einwirkung nur allmähig unter schwacher Erwärmung, Aufblähen der Masse und lebhafter Gasentwicklung. Dabei entsteht aus der syropförmigen Zuckersäure eine weißliche krystallinische Masse, aus der wie oben durch successives Behandeln mit kaltem und kochendem Alkohol ein Oel

und der Körper von der Formel $C_{15}H_{10}O_8$ abgeschieden werden können.

Letzterer bildet ein flockiges Haufwerk von feinen, sehr leichten Nadeln. Dieselben besitzen zwischen Papier geprefst Perlmutterglanz, aus alkoholischer Lösung sich abscheidend zeigen sie lebhaft Interferenzfarben. Die Substanz zersetzt sich so leicht, daß der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. In Wasser und kaltem Alkohol ist sie unlöslich, dagegen löslich in kochendem Weingeist. Aether löst wenig, heißer nicht merklich mehr als kalter.

Seiner Formel und Entstehungsweise nach kann dieser Körper nur acetylisirtes Zuckersäureanhydrid sein und könnte seine Bildung durch die Gleichung :



ausgedrückt werden, wobei, da ein Ueberschuß von Acetylchlorür vorhanden war, auch Essigsäureanhydrid gebildet werden kann.

Aus der in Alkohol und Aether löslichen öligen Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Chloracetyl auf den Aether entstand, liefs sich leider ein zur Analyse tauglicher Körper trotz jahrelangen Stehens über Schwefelsäure und monatelangem Verweilen im Vacuum nicht abscheiden. Bei der Destillation erfolgt Zersetzung, die verschiedenen Lösungsmittel lösen entweder gar nichts oder Alles auf, die Analyse ergab keine Formel. Möglicherweise ist der Tetracetylozuckersäureäther in dieser öligen Substanz enthalten, aber verunreinigt mit anderen, nicht von ihm trennbaren Stoffen (Essigsäureanhydrid?).

Beiläufig sei hier erwähnt, daß bei der Darstellung der Zuckersäure die Bildung eines Doppelsalzes von zuckersaurem Cadmiumoxydkali beobachtet wurde.

Wendet man nämlich nur die Hälfte des zur Zersetzung des sauren zuckersauren Kali's nothwendigen schwefelsauren

Cadmiumoxyds an und vermischt ohne vorherige Neutralisation, so bleibt die Lösung klar; neutralisirt man, so fällt zuckersaures Cadmiumoxyd, während im Filtrat neben schwefelsaurem Kali zuckersaures Cadmiumoxydkali sich findet.

Dieses Doppelsalz erscheint in Form eines in Wasser leicht löslichen, bräunlichen, neutral reagirenden Syrups, der die Reactionen der Zuckersäure, des Kalium- und Cadmiumoxyds giebt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung tritt Zersetzung ein. Versetzt man die wässerige Lösung mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd im Ueberschufs, so entsteht kein Niederschlag, wohl aber, wenn man vorher erhitzt.

2. *Einwirkung von Acetylchlorür auf die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers.*

Die Darstellung des Tetracetylozuckersäureäthers, welche nach der oben mitgetheilten Methode nicht möglich war, gelang durch eine kleine Modification des Verfahrens.

Um die Bildung von Zuckersäure aus dem Aether zu verhüten, wurde nicht der Aether selbst, sondern die leicht rein zu erhaltende Chlorcalciumverbindung desselben benutzt, deren sich Heintz zur Aetherbereitung bediente.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dafs der krystallinische Chlorcalcium-Zuckersäureäther von Chloracetyl in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller unter Chlorwasserstoffentwicklung angegriffen wird, liefs ich 50 Grm. desselben mit etwas mehr als der gleichen Menge Chloracetyl in einem Kölbchen aufeinander einwirken. Dasselbe stand, um die Verdunstung des Chloracetyls möglichst zu verhüten, mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung. Die Reaction wurde zunächst so weit als möglich bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, nach mehrtägigem

Stehen indessen durch Erwärmung im Wasserbade vollendet. Der Inhalt des Kölbchens hatte sich dabei in eine homogene Masse von gummiartigem Aussehen verwandelt, welche nach der Extraction mit absolutem Aether einen in Wasser und Alkohol löslichen Rückstand von Chlorcalcium hinterliefs. Erst nach 16 maligem Extrahiren mit Aether war sie vollständig erschöpft.

Die vereinigten bräunlich gefärbten ätherischen Auszüge wurden nunmehr abdestillirt. Es hinterblieb ein gefärbtes Oel von aromatischem Geruch, welches unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nach und nach eine krystallinische Masse absetzte. Dieselbe wurde durch Abpressen vom Oele getrennt, welches bei sehr langem Stehen ebenfalls noch zum Theil erstarrte.

Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte krystallinische Masse war der erwartete Tetracetylozuckersäureäther.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate :

- I. 0,1992 Grm. Substanz lieferten 0,1074 Wasser (0,011933 Wasserstoff) und 0,3619 Kohlensäure (0,098700 Kohlenstoff).
 II. 0,2500 Grm. lieferten 0,1420 Wasser (0,0158 Wasserstoff) und 0,4586 Kohlensäure (0,12507 Kohlenstoff).
 III. 0,2105 Grm. lieferten 0,1114 Wasser (0,012378 Wasserstoff) und 0,3821 Kohlensäure (0,104209 Kohlenstoff).

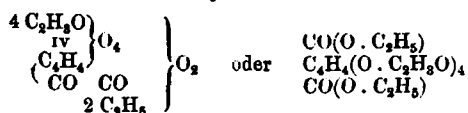
Die Zusammensetzung des neuen Aethers

berechnet sich			wurde gefunden			Mittel
			I.	II.	III.	
C ₁₈	216	49,77	49,53	50,04	49,55	49,71
H ₂₆	26	5,99	5,99	6,28	5,88	6,05
O ₁₂	192	44,24	—	—	—	44,24
<hr/>						
100,00.						

Die Formel C₁₆H₂₄O₁₁, d. h. eines Triacetylozuckersäureäthers, würde erfordern 48,98 pC. C; 6,12 pC. H; 44,90 pC. O.

Eine Spaltungsanalyse, wie sie Wislicenus mit gutem Erfolg zur Feststellung der Zusammensetzung der acetylisirten Aether der Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure anwandte, liefs sich mit dem Tetracetylozuckersäureäther nicht wohl durchführen, weil beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung einer braunen Schmiere tiefer greifende Zersetzungen eintraten, was nach dem bekannten Verhalten der leicht zersetzbaren Zuckersäure schon von vornherein vermuthet werden konnte.

Der neue vierfach acetylisirte Zuckersäureäther :



ist geruchlos und von bitterem Geschmack. Er scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen prismatischen, aus Alkohol in weit größeren tafelförmigen Krystallen ab. Dieselben sind farblos, durchsichtig, und zeigen deutlich die Combination des klinorhombischen Systems : $\infty P + P \infty + P' \infty + OP$. In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, in warmem Wasser schmilzt er zu einer klaren Flüssigkeit, ebenfalls ohne sich zu lösen. Von heifsem Alkohol wird er sehr leicht, von kaltem etwas weniger leicht aufgenommen; in gleicher Weise verhält er sich gegen Aether. Er schmilzt bei 61° , bleibt längere Zeit hindurch auch beim Erkalten noch zähflüssig, krystallisirt aber, mit einem Kryställchen zusammengebracht, von diesem aus ziemlich leicht in radialer Anordnung.