

Fraktionen 100⁰—112⁰ und 112⁰—116⁰ gaben dieselben Reaktionen, nur dass die Zersetzung mit steigendem Siedepunkte um so langsamer erfolgte.

Schwefelsäure und phosphorige Säure wurden vergebens in den Zersetzungsprodukten gesucht. Sämmtliche wässrige Flüssigkeiten gaben mit Salpetersäure in der Kälte eine Schwefelausscheidung.

Die flüssigen Produkte bestanden demnach aus SOCl_2 , POCl_3 und einer S-, P- und Cl- enthaltenden Substanz, welche sich mehr oder weniger unverändert in Wasser löste und so die obenerwähnte Schwefelausscheidung verursachte. Ich glaube, dass sie PSCl_3 war, welches mit der grossen Menge POCl_3 bei einer Temperatur beträchtlich unter seinem Siedepunkt überging und von letzterem sehr schwer zu trennen war.

Der Rückstand, welcher in der Retorte zurückblieb, nachdem alles Flüchtige verjagt war, bestand ausschliesslich aus PbCl_2 , Es konnte weder Schwefel noch Phosphor darin aufgefunden werden.

Die entweichenden Gase bestanden aus HCl und SO_2 in ungefähr gleicher Menge. Dass die SO_2 nicht von der Zersetzung etwa nachgewiesener Dämpfe herrührt, erweist einmal ihre bedeutende Menge, und ferner die Abwesenheit irgend einer Spur Phosphorsäure.

Diese Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, um einigen Aufschluss über die Constitution der unterschwefligen Säure zu erhalten. Allein das Auftreten freier SO_2 vermag ich nicht zu erklären. Vielleicht dass die Anwesenheit des Wassermoleküls, ohne welches das Bleisalz nicht existenzfähig zu sein scheint, eine Rolle mitspielt. Nur Eins steht fest, dass die unterschweflige Säure nicht als eine Schwefelsäure betrachtet werden kann, worin ein Hydroxyl durch ein Hydrosulfoxyl ersetzt ist. Denn, wäre dies der Fall, so musste man unbedingt mit PCl_5 Chloräulfoxyl (SO_2Cl_2) bekommen, und folglich beim Zersetzen mit Wasser Schwefelsäure.

141. H. Hlasiwetz und J. Habermann: Zur Kenntniss einiger Zuckerarten. (Glucose, Rohrzucker, Levulose, Sorbin, Phloroglucin.)

(Eingegangen am 10. Mai.)

Vor mehreren Jahren veröffentlichte der Eine von uns ein Verfahren, aus dem Milchzucker eine neue Säure zu gewinnen. *)

Eine wässrige Lösung des Zuckers wurde in verschlossenen Gefässen bei 100⁰ mit Brom behandelt, und der entstandenen bromhaltigen Substanz das Brom durch Silberoxyd wieder entzogen.

*) Annal. Chem. Pharm. CXIX. 281.

Bei der näheren Untersuchung der so entstandenen Säure betheiligte sich Hr. L. Barth*) und es wurde festgestellt, dass sie die Formel $C_6H_{10}O_6$ besitzt, und ihre Bildung wahrscheinlich durch das Zwischenglied $C_6H_{10}O_5Br_2$ zu Stande kommt, welches mit Silberoxyd sich in Bromsilber und in die neue Säure umsetzt.

Schon damals vorgenommene Versuche, nach diesem Verfahren auch aus anderen Zuckerarten analoge Säuren zu erhalten, scheiterten daran, dass in den meisten Fällen sich Bromwasserstoff bildet, der tiefere Zersetzungen zu humusartigen Producten veranlasst, von denen eine, allenfalls nebenbei entstandene Säure zu trennen unmöglich war.

Diese Säure aus dem Milchzucker, die isomer mit der Diglycoläthylensäure gefunden, und deshalb Isodiglycoläthylensäure genannt wurde, blieb vereinzelt und ihre Constitution unerörtert. Gleichwol konnte man annehmen, dass auch andere Zuckerarten analoge Derivate zu geben im Stande wären, wenn man die Bedingungen entsprechend ändert.

Der beim Milchzucker eintretende Vorgang hatte uns Interesse genug, Versuche dieser Art wieder aufzunehmen, von denen wir uns Erfahrungen versprochen, die geeignet sein könnten, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Zucker zu gewinnen. Bisher theilte man sie zunächst nach ihrer Fähigkeit oder Unfähigkeit zu vergähren, in zwei Hauptklassen.

Es war darum wichtig, Repräsentanten jeder dieser Klassen der Untersuchung zu unterziehen, und zu ermitteln, ob die, nur erst beim Milchzucker gekannte Ueberführung in eine besondere Säure mit dieser Fähigkeit im Zusammenhange steht.

Es hat sich in der That gezeigt, dass die Gährungsfähigkeit auch parallel geht mit der Fähigkeit eine solche Säure zu bilden, die noch den Kohlenstoff des Zuckers unverändert besitzt, dass aber schwer, oder nicht gärende Zuckerarten in andere Säuren übergehen, die kohlenstoffärmer sind.

Wir beschreiben zunächst die höchst einfache Methode, nach welcher wir zu bestimmten Säuren aus den untersuchten Zuckerarten gelangt sind.

Das beim Milchzucker befolgte Verfahren ist nur dahin abgeändert, dass statt Brom Chlor angewendet und bei gewöhnlicher Temperatur, in freilich viel längerer Zeit, vollführt wurde, was dort Brom in der Hitze schnell bewirkt: Die Bildung gechlorter Producte, welche sich durch Silberoxyd in Säuren verwandeln lassen, oder an sich schon (chlorhaltige) Säuren sind.

Ziemlich verdünnte Lösungen der oben genannten Zuckerarten wurden mit Chlorgas so lange behandelt, als noch eine Absorption

*) Annal. Chem. Pharm. CXXII. 96.

wahrzunehmen war. Diese Behandlung muss bei etwas grösseren Mengen wenigstens 4—5 Tage lang fortgesetzt werden. Die überschüssiges Chlor enthaltende Flüssigkeit wurde dann durch hindurchgesaugte Luft vom Chlor befreit, in einer Schale erwärmt und in Schlamm von Silberoxyd so lange eingetragen, bis die Flüssigkeit neutral war.

Dann wurde schnell filtrirt, mit siedendem Wasser lange nachgewaschen, die Filtrate sofort mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelsilber abfiltrirten, meistens kaum gefärbten sauren Flüssigkeiten im Wasserbade concentrirt. Aus den rohen, meist noch etwas der Zersetzung entgangenen Zucker enthaltenden Säuren wurden die Kalksalze dargestellt, die, wenn auch erst nach langem Stehen krystallisirten.

Sie dienten gereinigt dazu, durch das Zwischenglied eines Bleisalzes die freie Säure zu erhalten.

Traubenzucker

(Glucose) liefert in solcher Weise nur Säure, welche der Isodiglycoläthylensäure aus der Lactose (Lactonsäure) an der Seite steht, und darum Gluconsäure genannt sein soll.

Die Gluconsäure ist ein saurer Syrup. Sie giebt leicht und schön krystallisirende Salze mit Kalk und Baryt; auch der gluconsaure Aethyläther krystallisirt gut.

Amorph sind die Salze des Bleis, Cadmiums und der Alkalien.

Die Analyse dieser Verbindungen führt zur Formel $C_6H_{12}O_7$ für die freie Säure.

Der Bildung der Gluconsäure geht die Entstehung einer chlorhaltigen Verbindung voraus, wahrscheinlich $C_6H_{12}O_6Cl_2$, die zu isoliren nicht gelingt.

Die Menge des als Salzsäure in der gechlorten Flüssigkeit befindlichen Chlors ist äusserst gering und beträgt in keinem Falle so viel, dass eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor im Zucker angenommen werden dürfte.

Rohrzucker

liefert bei der gleichen Behandlung wie der Traubenzucker auch die gleiche Säure.

Die Levulose dagegen und das Sorbin geben unter diesen Umständen keine der Lactonsäure und Gluconsäure analogen Säuren, sondern aus ihrer Lösung, mit Chlor und dann mit Silberoxyd behandelt, entsteht Glycolsäure.

Nach dem angegebenen Verfahren wurde sie als Kalksalz erhalten. Analysen und genaue Vergleiche liessen keinen Zweifel über die Identität.

Das Phloroglucin aber, welches einiger seiner zuckerähnlichen Eigenschaften wegen in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde, verhält sich darin etwas abweichend, dass aus seiner gechlorten Lösung sich das Product der Chlorirung mit Aether ausziehen lässt. Dasselbe wurde nach seiner Reinigung durch Destillation, und den Verbindungen nach, die es mit grosser Leichtigkeit giebt, als Dichloressigsäure erkannt.

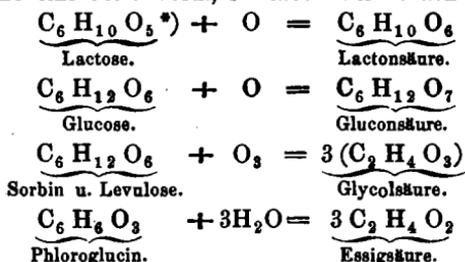
Daneben entsteht viel Salzsäure. Diese beiden Säuren sind die einzigen Zersetzungsproducte des Phloroglucins unter diesen Verhältnissen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen dürften geeignet sein, uns über die Natur dieser Zuckerarten etwas näher zu orientiren.

Wir sehen zunächst, dass dieselbe Reaction und Behandlungsweise bei Traubenzucker ganz verschieden verläuft als bei seinem nächsten Verwandten, dem Fruchtzucker, und dem diesem isomeren Sorbin. Der Traubenzucker wird oxydirt; seine Kohlenstoffkette bleibt unverehrt, es wird nur noch Sauerstoff angelagert, und es entsteht eine neue Säure. Der Fruchtzucker und das Sorbin dagegen werden total zersetzt, die Kohlenstoffketten gesprengt, es entstehen drei symmetrische Trümmer, die durch Oxydation in Glycolsäure verwandelt erscheinen.

Ganz analog zerfällt das Phloroglucin; seine Bruchstücke nehmen die Form der Bichloressigsäure an.

Sehen wir von den Zwischenproducten ab und reduciren den Prozess auf seine einfachste Form, so haben wir in den 4 Fällen:



Es ist schon mehrfach hervorgehoben, dass bei der Chlorirung des Traubenzuckers eine Substitution des Chlors für Wasserstoff in seinem Molecül nicht wohl annehmbar erscheint.

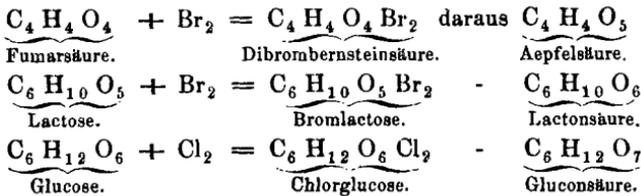
Das Chlor (oder Brom wie bei der Bildung der Lactonsäure aus der Lactose) kann nur addirt werden, und die Säure entsteht

*) Die ältere Formel des Milchzuckers $C_6 H_{10} O_5$ ist hier nur gebraucht, um den Parallelismus der Reaction anschaulicher zu machen.

Ist der Milchzucker $C_{12} H_{22} O_{11}$, also isomer mit dem Rohrzucker, so geht der Bildung der Säure offenbar eine Wasserabspaltung voraus, sowie auch aus dem Rohrzucker, wenn er, wie es der Fall ist, Gluconsäure liefert, zuerst Traubenzucker entsteht.

vermittelt eines chlorhaltigen Zwischenproducts, wengleich sich dieses nicht rein abcheiden lässt.

Ein Beispiel ähnlicher Art unter den Säuren liefert die Fumarsäure:



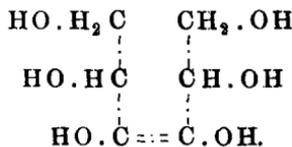
Diese Zuckerarten wären demnach in ihrer Weise ungesättigte Verbindungen und für den Traubenzucker weiss man in der That durch Linnemann, dass er direkt H_2 aufnehmen, und in Mannit übergehen kann.

Die Gluconsäure $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{O}$ ist offenbar dem

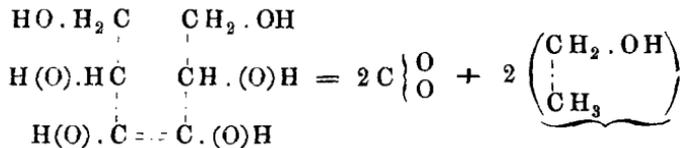
Mannit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2$ parallel und enthält den Sauerstoff an derselben Stelle, wie der Mannit den Wasserstoff**).

Sie unterscheidet sich dadurch von der Mannitsäure v. Gorp's, mit der sie isomer ist, die den Sauerstoff an anderer Stelle enthalten muss.

Berücksichtigt man zunächst die am meisten charakteristische Spaltung des Glucosemolecils in Alkohol und Kohlensäure bei der Gährung, so könnte man sich seine Structur vorstellen wie folgt:



Bei der Gährung sättigen sich die zwei untersten C-Atome mit den (eingeklammerten) Sauerstoffatomen, und der Rest giebt genau 2 Molecüle Alkohol.



Die Gegenwart der Aldehydgruppe COH würde zum ändern die Reductionswirkungen der Glucose, kurz, ihr in manchen Stücken aldehydartiges Verhalten erklären.

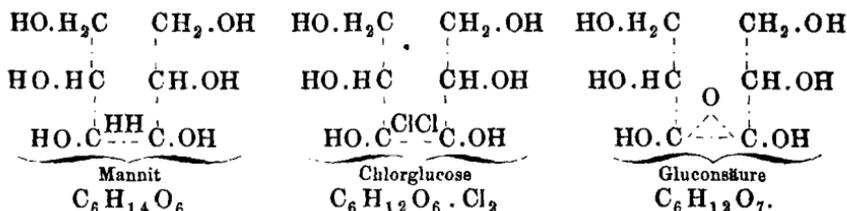
Der Formel entspräche ferner die, durch Schützenberger und Naudin ermittelte Thatsache, dass bei der Behandlung der Glu-

***) Der Mannit wird in wässriger Lösung von Chlor, bei gewöhnlicher Temperatur sonst gar nicht angegriffen. Nach fünfägiger Einwirkung wurde fast die ganze angewendete Menge dieses Zuckers wieder erhalten.

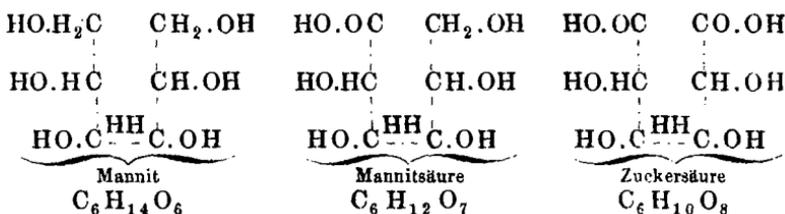
cose mit Essigsäureanhydrid sich nur 4 Molecüle Acetyl an die Stelle des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe einführen lassen.

Endlich gestattet sie eine Einsicht in den Vorgang bei der Bildung der Gluconsäure.

Nascirender Wasserstoff hebt die doppelte Bindung der untersten Kohlenstoffatome auf und es entsteht, indem er sich anlagert, Mannit. In gleicher Weise heftet sich an dieser Stelle freies Chlor an, und giebt das angenommene intermediäre Chlorprodukt; aus diesem entsteht schliesslich durch Auswechslung gegen den Sauerstoff des Silberoxyds die Gluconsäure. Man hat dann für diese drei Derivate der Glucose:



Wird der Mannit oxydirt, so entsteht die, der Gluconsäure isomere Mannitsäure, die ihrerseits ein Uebergangsglied zur Zuckersäure darstellt.

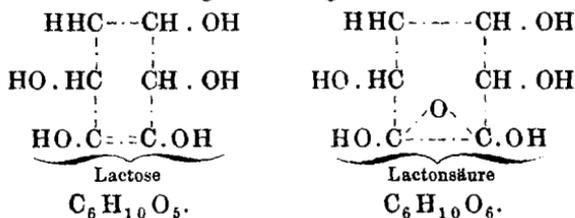


Mit dieser Formulirung steht auch die bisherige Auffassung der Mannitsäure als einbasische, sechsatomige, und die der Zuckersäure als zweibasische sechsatomige Säure im Einklang. Beide Säuren sind Carbonsäuren. Die Gluconsäure dagegen, sowie die in analoger Weise entstehende Lactonsäure enthalten die Carboxylgruppe gar nicht, sie gehören einer besonderen Klasse von Säuren an, die am nächsten der Gruppe der Aldehydoxysäuren steht*). Die Basicitätsverhältnisse der Gluconsäure sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden.

Das Bleisalz zeigt, dass 4 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden können. Die anderen analysirten Salze weisen für die Gruppe mit C_6 nur den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Metall aus. Es muss indess bemerkt werden, dass die Lösungen dieser Salze eine entschieden saure Reaction auf Laemus zeigen.

*) Vergl. Wichelhaus, „Ueber die Ketonsäuren“, Annal. d. Ch. Bd. 152, 257.

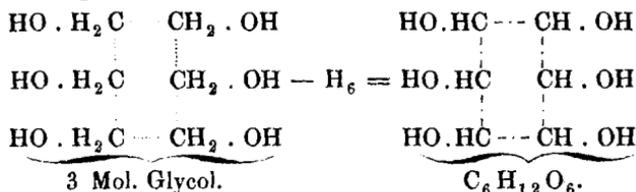
Bestätigen sich die hier gegebenen Formeln für die Glucose und die Gluconsäure, so würden diesen entsprechend die Lactose und die Lactonsäure durch die folgenden ausgedrückt werden können:



Eine, von der Glucose und Lactose wesentlich verschiedene Structur müsste dagegen die Levulose und das Sorbin besitzen, deren Molecüle bei der Einwirkung des Chlors ganz zerrissen werden.

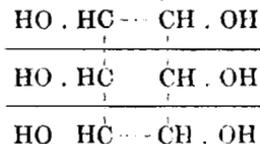
Es ist gezeigt worden, dass aus den drei Bruchstücken, deren jedes $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ist, Glycolsäure wird, wenn man das nächste Product der Einwirkung des Chlors mit Silberoxyd behandelt.

Die Structur eines Zuckers, aus welcher sich diese Zersetzung erklärt, lässt sich auf die Annahme bauen, dass sich 3 Molecüle Glycol unter Elimination von 6 Atomen Wasserstoff condensiren. Daraus würde hervorgehen:

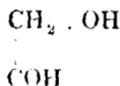


Mit der Glucose und Lactose verglichen, hätten hier alle Kohlenstoffatome die gleiche Bindung, 1:1, während bei den oben genannten Zuckern zwei Atome Kohlenstoff durch doppelte Bindung verknüpft sind.

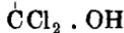
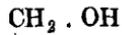
Darin liesse sich ein Grund für ihre grössere Widerstandsfähigkeit bei der gleichen Reaction sehen; die Gruppe



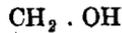
zerfällt jedoch bei der Einwirkung des Chlors nach der Richtung der einfachen Striche in drei symmetrische Theile, die die Lagerung eines Glycolsäurealdehyds



annehmen würden. Hierzu addirt sich das Chlor, die intermediäre Verbindung



bildend, welche weiterhin durch Silberoxyd in



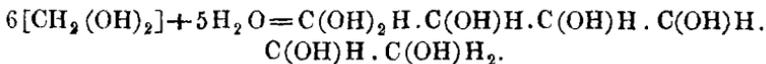
Glycolsäure übergeht.

Es wird also, und ist diese Beobachtung schon hervorgehoben worden, bei der Spaltung auch dieser Zuckerarten keine Salzsäure gebildet. Wären die Bruchstücke $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure, so könnte die Glycolsäure nicht ohne das Zwischenglied der Monochloressigsäure, also nicht ohne gleichzeitige Bildung von Salzsäure entstehen.

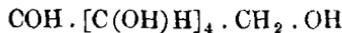
Baeyer, der zuletzt die Bildung des Zuckers in den Pflanzen und sein Zerfallen bei der Gährung in geistvollster Weise interpretirt hat (diese Berichte 1870, 63), leitet die im Vorstehenden gegebene Formel aus der Condensation des Formaldehyds ab; er sagt:

„Der Formaldehyd hat nach Hofmann's Untersuchungen in Gasform die Zusammensetzung COH_2 , aber nichts hindert uns, ihn in wässriger Lösung als $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ anzusehen.

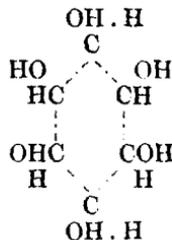
„Wenn man nun annimmt, dass je ein OH eines Molecüls mit je einem H eines andern Wasser bildet, und dass die dadurch frei gewordenen Kohlenstoffaffinitäten sich mit einander verbinden, so bekommt man bei 6 Molecülen folgende Gleichung:



„Nimmt man dann noch ein Wasser fort, indem man aus der Gruppe $\text{C}(\text{OH})_2$ am linken Ende eines austreten lässt, oder durch Condensation der beiden Endglieder einen Ring bildet, so bekommt man entweder:



oder



Carius's Phenose.“

Baeyer vindicirt also eine dieser beiden Formeln der Phenose.

Es wird jetzt Interesse haben, die Phenose derselben Reaction zu unterwerfen wie die beiden Zuckerarten, welche Glycolsäure liefern, und zu ermitteln, ob sie sich hierbei gleich oder verschieden verhält.

Ist das letztere der Fall, so würden die beiden isomeren Formeln vorläufig für die Levulose und das Sorbin beizubehalten sein.

Bestimmter noch die der einen, und die der andern Zuckerart zukommende zu bezeichnen, ist jetzt noch nicht möglich und kann nur auf Grund weiterer Versuche geschehen.

Was endlich das Phloroglucin betrifft, so geht zunächst aus der Art seines Zerfallens in Dichloressigsäure hervor, dass es nicht, wie man bisher glauben konnte, unter die Derivate des Phenols, und damit in die sogenannte aromatische Reihe gehört.

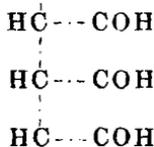
Die Formel $C_6H_3(OH)_3$, wenn sie die eines solchen Derivats sein soll, entspricht nur der Pyrogallussäure, die durch Zink in der Hitze zu Benzol reducirt werden kann.

Wenn diese Formel auch für das Phloroglucin gebraucht wurde, so geschah es, weil nachgewiesen ist, dass dasselbe drei, durch Benzoyl (C_7H_5O), (und Acetyl, C_2H_3O) ersetzbare Wasserstoffatome*), also dreimal die Hydroxylgruppe und ausserdem drei andere Wasserstoffatome enthält, welche durch Brom ersetzbar sind.**)

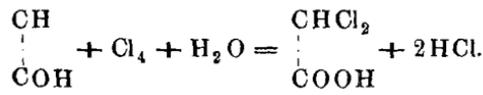
Es ist aber charakteristisch, dass es durch die Einwirkung des Chlors zerfällt wie die nicht gährungsfähigen Zucker, wenngleich mit dem Unterschiede, dass sich dabei Salzsäure bildet.

Es theilt überdies mit den Zuckerarten den süssen Geschmack.

Alles das berücksichtigt, ergiebt sich als wahrscheinlichste Structur des Phloroglucins die folgende:



Der Spaltung durch Chlor in die drei horizontalen Theile C_2H_2O folgt ohne vorausgehende Essigsäurebildung sofort die Entstehung der Dichloressigsäure nach dem Schema:

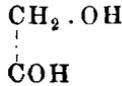


Nach dieser Formel sind alle bisher gekannten Derivate des

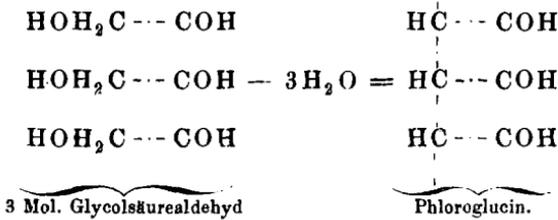
*) Ann. d. Chem. Bd. 120, S. 201.

**) Ebendasselbst Bd. 96, S. 118.

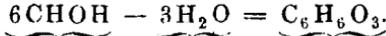
Phloroglucins leicht verständlich und sie gestattet, dasselbe durch Condensation unter Wasseraustritt aus dem Aldehyd der Glycolsäure



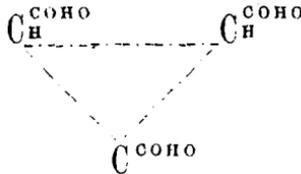
entstanden zu denken.



Ein Isomeres des Phloroglucins würde entstehen, wenn sich 6 Molecüle Formaldehyd unter Austritt von Wasser condensirten.



Es ist nicht zu verkennen, dass das Phloroglucin durch die gegebene Auffassung in eine Beziehung zur Phenaconsäure von Carius $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ treten würde, da dieser Chemiker die Formel giebt:



Es bestände zwischen den beiden Verbindungen das Verhältniss von Aldehyd und Säure und es war zu versuchen, ob die Oxydation des Phloroglucins nicht zur Phenaconsäure führt.

Der Versuch, mit einem Rest des zur Verfügung stehenden Materials ausgeführt, zeigte jedoch, dass man bei Anwendung von übermangansaurem Kali als Oxydationsmittel nur Oxalsäure erhält.

Offenbar wirkt also auch der Sauerstoff unter diesen Verhältnissen wie das Chlor, sprengt den Complex des Phloroglucins in drei Theile ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$), deren jeder, sich mit Sauerstoff verbindend, Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) liefert.

Wir haben begonnen, die Producte zu untersuchen, welche nach dem hier beschriebenen Verfahren aus den Proteinverbindungen erhalten werden.

Wien, 8. Mai 1870.