

404. Emil Fischer und Julius Tafel: Ueber Isodulcit. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die vor kurzem beschriebene Isodulcitcarbonsäure¹⁾ liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff neben einem Lacton eine Fettsäure. Die letztere ist, wie wir jetzt mit grösseren Mengen Materials festgestellt haben, identisch mit der normalen Heptylsäure. Daraus folgt, dass der Isodulcit eine normale Kohlenstoffkette und eine Aldehydgruppe enthält. So bestätigt sich unsere erste Vermuthung²⁾, dass derselbe ein Homologes der Arabinose sei. Im Einklang mit diesem Resultate steht die kürzlich publicirte Beobachtung von Will und Peters³⁾, dass der Isodulcit bei der Oxydation mit Brom in eine Carbonsäure resp. deren Lacton $C_6H_{10}O_5$ verwandelt wird.

Da es bisher unterschieden ist, ob der Zucker ein Methyl oder ein Methylen enthält, so bleibt zunächst die Wahl zwischen folgenden fünf Formeln:

1. $CH_3 \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot COH$.
2. $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot COH$.
3. $CH_2OH \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot CHO \cdot COH$.
4. $CH_2OH \cdot CHO \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COH$.
5. $CH_2OH \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot COH$.

Eine weitere Einschränkung derselben wird möglich durch folgende Betrachtungen:

a) Der Isodulcit liefert ein normales Osazon, enthält mithin benachbart zur Aldehydgruppe eine Alkoholgruppe.

b) Die Isodulcitcarbonsäure verwandelt sich ausserordentlich leicht in ein Lacton, enthält mithin aller Wahrscheinlichkeit nach in der γ -Stellung zum Carboxyl ein Hydroxyl.

c) Dasselbe gilt von der Isodulcitonsäure, welche Will und Peters beschrieben haben. So fallen die Formeln 5, 4 und 3 weg. Zwischen den Formeln 1 und 2 lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. Allerdings hat J. Herzig⁴⁾ beobachtet, dass der Isodulcit bei der Oxydation mit Silberoxyd reichliche Mengen von Essigsäure liefert, und daraus das Vorhandensein eines Methyls gefolgert. Wir können jedoch diese Beweisführung nicht für ganz stich-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1658.

²⁾ Diese Berichte XX, 1092.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1813.

⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 1887, 227.

haltig erklären; denn die Bildung der Essigsäure lässt sich auch wohl mit der Formel 2 vereinigen. Immerhin halten wir die erste Formel:



wenn auch nicht für bewiesen, so doch für die wahrscheinlichere. Die einzige thatsächliche Beobachtung, welche mit derselben nur schwer erklärt werden kann, ist die Bildung der sogenannten Isodulcitsäure¹⁾, welche die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_9$ besitzen soll. Aber die unzureichenden Angaben Malin's lassen noch manchen Zweifel an der Richtigkeit der Formel und über die Beziehungen der Säure zum Isodulcit.

Schliesslich machen wir auf die Aehnlichkeit des Isodulcits mit der Dextrose und Galactose in dem Verhalten gegen Natriumamalgam aufmerksam. Alle drei werden von dem nascirenden Wasserstoff sehr langsam angegriffen; es bedarf tage- ja wochenlanger Behandlung, um die Reduction zu Ende zu führen. Im Gegensatze dazu werden Lävulose und Mannose, welche keine Aldehyd- sondern eine Ketongruppe enthalten, von Natriumamalgam rasch verändert und verhältnissmässig glatt in Mannit verwandelt.

Isodulcitcarbonsäure.

Für die Bereitung grösserer Mengen²⁾ haben wir das früher angegebene Verfahren etwas abgeändert: 100 g Isodulcit wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 60 g einer 50 procentigen Blausäure zugefügt. Von dieser Mischung wurden 5 ccm im zugeschmolzenen Rohr etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60° erwärmt, bis Gelbfärbung eintrat. Diese Probe wurde dann zur Hauptmasse zurückgegeben und nun die Gesamtflüssigkeit in einer mit Patentverschluss versehenen Flasche im Wasserbade 5—6 Stunden auf 40° erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Sie wird zunächst zur Verjagung der überschüssigen Blausäure auf dem Wasserbade abgedampft, dann mit etwa 1 L Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 150 g krystallisirtem Barythydrat von neuem verdampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Verdünnt man jetzt wieder auf etwa $1\frac{1}{2}$ L, behandelt in der Hitze mit Kohlensäure und kocht dann mit Thierkohle, so liefert das nahezu farblose Filtrat, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, beim Erkalten eine reichliche Menge von isodulcitcarbonsaurem Baryt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge wurden nach diesem Verfahren aus 100 g Isodulcit 95 g reines Barytsalz erhalten, was 62 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXXV, 197.

²⁾ Eine kleinere Quantität des nicht käuflichen Isodulcits verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Herzig. Die Hauptmenge haben wir selbst aus dem käuflichen Quercetrin dargestellt und dabei aus 2 kg des letzteren 300 g reinen Präparats gewonnen.

Reduction der Isodulcitcarbonsäure.

60 g Barytsalz wurden mit 400 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) und 25 g amorphem Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Entfärben mit metallischem Quecksilber beim Verdampfen 50 g eines schweren Oeles, welches die gebildete Fettsäure, das früher erwähnte Lacton und verschiedene jodhaltige Producte enthielt. Da es uns nur auf die Gewinnung der Fettsäure ankam, so isolirten wir dieselbe abweichend von dem Verfahren von Kiliani in folgender Weise:

Das Oel wurde in der 10 fachen Menge Alkohols gelöst und in die am Rückflusskühler erwärmte Flüssigkeit metallisches Natrium im Ueberschuss eingetragen. Dabei werden die Jodverbindungen und auch der grösste Theil des Lactons zerstört. Die alkalische Lösung wurde unter Zusatz von Wasser bis zur Vertreibung des Alkohols verdampft, angesäuert, mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die aus der wässrigen Lösung abermals abgeschiedene Fettsäure wurde wieder mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten blieben 8 g Rohsäure, welche durch das Barytsalz gereinigt wurde; aus dem letzteren wieder in Freiheit gesetzt, destillirte die Säure zwischen 221 und 223° (Quecksilberfaden ganz im Dampf); in einer Kältemischung erstarrte dieselbe sehr rasch, zwischen -11 und -12° zu grossen, blättrigen Krystallen, welche wieder bei -11° bis -10° schmolzen.

Das Barytsalz bildet glänzende, feine Blättchen, welche in heissem Wasser leichter löslich sind, als in kaltem und an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ haben.

0.1793 g gaben 0.105 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 34.68	34.43 pCt.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes Resultat: 4.0247 g der bei 13° durch 8 stündige Digestion des Salzes mit der ungenügenden Menge Wasser bereiteten, gesättigten Lösung gaben 0.0355 g Baryumcarbonat, mithin enthielten 100 g der Lösung 1.76 g Barytsalz, während Kiliani¹⁾ 1.67 g fand.

Das Calciumsalz krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$ haben. Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 105° bestimmt:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	5.15	5.69 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1130.

In dem wasserfreien Salz wurde der Calciumgehalt ermittelt:

	Gefunden	Berechnet
Ca	13.15	13.43 pCt.

Durch diese Resultate ist die Identität der Fettsäure mit Normalheptylsäure unzweifelhaft festgestellt. Das gleichzeitig gebildete Lacton besitzt die Eigenschaften, welche Kiliani für das aus Dextrosecarbonsäure erhaltene Product angiebt. Wir haben auf seine weitere Untersuchung verzichtet, welche für den vorliegenden Zweck keine Bedeutung mehr haben konnte.

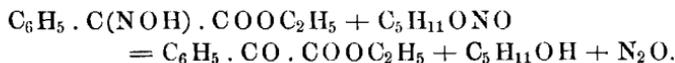
Bei diesen Untersuchungen wurden wir von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

405. O. Manasse: Notiz über die Einwirkung von Amylnitrit auf Nitrosoketone.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

Zufolge einer Beobachtung, welche im hiesigen Laboratorium von den HHrn. Dr. Claisen und Stock gemacht worden ist, lässt sich der Nitrosophenyllessigäther durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grossen Theil überführen in Benzoylameisensäureäther, nach der Gleichung ¹⁾:



Es schien mir nun von Interesse zu versuchen, ob sich das Amylnitrit auch als ein Mittel erweisen würde, aus Nitrosoketonen die α -Diketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ darzustellen, deren Hauptrepräsentanten der Fettreihe bekanntlich vor Kurzem von v. Pechmann ²⁾ und von Fittig ³⁾ entdeckt worden sind.

Es hat sich nun gezeigt, dass solche Ketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{R}$, in welchen der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Isonitroso-

¹⁾ Ein ähnlicher Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff ist bereits von Gabriel durch Oxydation einiger Aldoxime mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat bewirkt worden. Vergl. diese Berichte XV, 834, 2004, 2332.

²⁾ Diese Berichte XX, 3162, 3213.

³⁾ Diese Berichte XX, 3184.