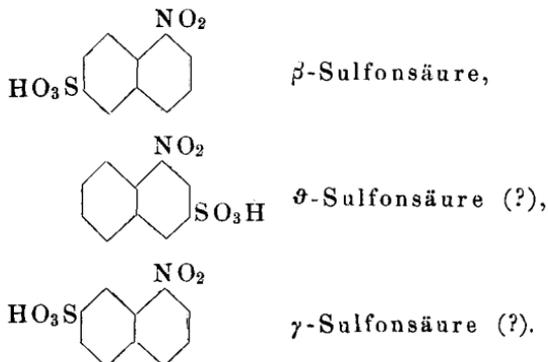


Die drei bei Nitrirung von Naphthalin- β -sulfosäure erhaltenen Nitrosulfonsäuren sind somit:



Upsala. Universitäts-Laboratorium.

601. H. Kiliani und C. Scheibler: Ueber die Constitution der Sorbinose.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. November von Hrn. C. Scheibler.)

Aus dem Vogelbeersafte kann man nach Pelouze¹⁾ unter gewissen Bedingungen eine prachtvoll krystallisirende, süß schmeckende Substanz isoliren, welcher von ihrem Entdecker auf Grund der Analyse einer Bleiverbindung die Molekularformel $C_6H_{12}O_6$ zugeschrieben und der Name Sorbin gegeben wurde. Einen exacten Beweis für die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Gruppe der Glycosen hat jedoch erst E. Fischer durch die Analyse des Phenylhydrazinderivates geliefert²⁾. Somit erscheint es jetzt auch völlig gerechtfertigt, dieselbe einem früheren Vorschlage³⁾ entsprechend als Sorbinose zu bezeichnen. Die Schwierigkeit, grössere Mengen der genannten Zuckerart zu beschaffen, war jedenfalls der Grund, weshalb dieselbe noch so wenig studirt wurde. Insbesondere vermisst man in den älteren Untersuchungen sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution. E. v. Lippmann bemerkt zwar in seinem Buche »Die Zuckerarten

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 35, 222.

²⁾ Diese Berichte XX, 827.

³⁾ Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.

und ihre Derivate¹⁾ S. 79, Dessaignes habe die Umwandlung der Sorbinose in Mannit bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure beobachtet, wodurch wenigstens das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette bewiesen wäre; allein diese — an und für sich höchst unwahrscheinliche — Angabe findet sich weder in der Originalabhandlung von Dessaignes¹⁾, noch in der fast wörtlichen deutschen Uebersetzung derselben²⁾. Auch die Constitution der von dem oben genannten Forscher entdeckten Aposorbinsäure, $C_5H_8O_7$, ist bisher unaufgeklärt geblieben und man könnte höchstens die Entstehung dieser Säure, sowie das Verhalten der Sorbinose zu Chlor (Bildung von Glycolsäure)³⁾ als Grundlage der Vermuthung benutzen, dass der in Frage stehende Zucker eine ähnliche Constitution wie die Lävulose besitzen⁴⁾, d. h., nach unserer Auffassung ein Keton sein werde. Behufs definitiver Aufklärung der berührten Verhältnisse haben wir nun folgende Versuche ausgeführt⁵⁾.

Zunächst wurde das Verhalten der Sorbinose zu Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur untersucht und gefunden, dass dieselbe sich allerdings ganz so verhält wie Lävulose, d. h. dass sie — wenigstens innerhalb 8 Tagen — so gut wie gar nicht angegriffen wird, also zum Unterschiede von Dextrose, Galactose, Arabinose, sicher keine Aldehydgruppe enthält.

Das starke Reductionsvermögen des Zuckers musste demnach der Gegenwart eines Ketonradicals zugeschrieben werden und zur Ermittlung der Stellung dieses Radicals im Molekül schien sich am besten zu eignen die Addition von Blausäure und nachherige Reduction des erhaltenen Productes. Leider versagte aber in dem gegebenen Falle diese anderweitig so gut brauchbare Methode vollständig. Die Sorbinose verbindet sich zwar mit Blausäure so leicht wie kaum eine andere Zuckerart; aber erstens war es nicht möglich, das Cyanhydrin in krystallisirter Form zu isoliren, und zweitens scheint die Wiederabspaltung der Blausäure eben so leicht zu erfolgen, wie vorher die Addition, so dass sich eine nur einigermaassen ergiebige Verseifung als undurchführbar erwies. Alle bezüglichlichen Versuche führten nur zu amorphen, undefinirbaren Derivaten und wir

1) Compt. rend. 55, 769.

2) Ann. Suppl. 2, 242.

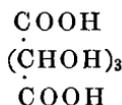
3) Illasiwetz und Habermann, Ann. Chem. Pharm. 155, 129.

4) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate S. 100.

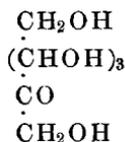
5) Der Unterzeichnete fühlt sich verpflichtet, Hrn. Professor Freund in Lemborg auch an dieser Stelle den wärmsten Dank auszusprechen für die freundliche Uebersendung einer grösseren Quantität von Sorbinose, welche zu den ersten, leider nur negative Resultate ergebenden Versuchen verwendet wurde.

mussten deshalb bestrebt sein, auf anderem Wege das gewünschte Ziel zu erreichen.

Einen solchen Ausweg schien aber die Oxydation mittelst Salpetersäure zu bieten. Gelang es nämlich sicher nachzuweisen, dass die Sorbinose bei jener Oxydation wirklich eine zweibasische Säure von der Formel $C_5H_8O_7$ liefert, ferner dass diese Säure eine normale Kohlenstoffkette enthält, und endlich, dass dieselbe Fehling's Lösung nicht reducirt, dass in ihr also weder eine Ketongruppe noch eine Anlagerung von zwei Hydroxylen an das nämliche Kohlenstoffatom anzunehmen ist, so konnte man dem Oxydationsproducte keine andere Constitution zuerkennen als die folgende:



und dann musste die Sorbinose



sein.

Dieser Beweis ist uns nun auch gelungen, wie die nachstehende Beschreibung des Versuches zeigt.

Je 10 g Sorbinose wurden mit 20 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.39 zunächst 40 Stunden bei 35° digerirt; dann wurde die Flüssigkeit bei möglichst niedriger Temperatur ($60-70^\circ$) auf dem Wasserbade verdampft, bis ein dicker Syrup verblieb, dieser in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat gekocht, heiss filtrirt und durch Eindampfen concentrirt. Hierbei, sowie namentlich bei zeitweisem Erkaltenlassen der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit war die Abscheidung sehr geringer Mengen (im Ganzen einiger Decigramme) von braunrothen mikrokrySTALLINISCHEN Kalksalzen zu beobachten, aus denen jedoch bis jetzt irgend ein deutlich krystallisirtes Product nicht gewonnen werden konnte. Nach Entfernung des zuletzt ausgeschiedenen Antheils wurde wieder verdünnt, essigsäures Blei zugesetzt, der hierdurch entstandene äusserst voluminöse, schmutzig ziegelrothe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, durch einfaches Abtropfenlassen und darauf folgendes Aufstreichen auf Thon von der Hauptmenge der Mutterlauge getrennt und gleichzeitig durch die zuletzt genannte Operation (Austrocknen) in eine compactere und zum völligen Auswaschen geeignetere Form gebracht. Die getrocknete Masse lässt sich besser durch kaltes

Wasser auswaschen als der ursprüngliche Niederschlag, obwohl auch so immer noch ein beträchtlicher Antheil desselben nach und nach in Lösung geht. Schliesslich zerlegten wir das gereinigte, mit Wasser angerührte Salz durch Schwefelwasserstoff und verdampften die Lösung der Säure zum Syrup; dieser war dunkelroth gefärbt und zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Nach der Neutralisation durch Kalihydrat bildeten sich jedoch Krystalle, deren Menge sehr langsam zunahm, und welche von der dicken Mutterlauge nur durch Aufstreichen auf Thon und 24stündiges Stehenlassen getrennt werden konnten. Die weitere Reinigung des so gewonnenen Kalisalzes bot keine Schwierigkeit mehr; sobald nur die Hauptmenge der anhaftenden amorphen Salze entfernt ist, krystallisirt dasselbe äusserst leicht und wird schliesslich in vortrefflich ausgebildeten farblosen Tafeln erhalten.

0.1891 g lufttrockenes Salz lieferten 0.1088 g Chlorkalium, entsprechend 30.15 pCt. Kalium, während sich für $C_5H_8O_7K_2$ 30.48 pCt. Kalium berechnen.

Demnach liegt das neutrale Kalisalz der gesuchten zweibasischen Säuren, $C_5H_8O_7$, vor, und da nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer die Krystalle dieses Salzes »in ihren Formen und Winkeln genau übereinstimmen« mit jenen des kürzlich beschriebenen¹⁾ trihydroxyglutarsauren Kaliums, da ferner für die dem letztgenannten Salze zu Grunde liegende Säure wegen ihrer Abstammung von der Arabinose das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette unzweifelhaft feststeht, da endlich die aus Sorbinose dargestellte Trihydroxyglutarsäure ebensowenig wie die aus Arabinose gewonnene auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkt, halten wir uns für berechtigt, der Säure und folglich auch der Sorbinose die weiter oben angeführten Constitutionsformeln zuzuschreiben²⁾.

¹⁾ Kiliani, diese Berichte XXI, 3006.

²⁾ Aus 20 g Sorbin erhält man nur 0.3 g Kalisalz und insofern könnte vielleicht gegen obige Beweisführung der Einwurf erhoben werden, dass es gewagt erscheine, aus dem Verhalten eines in so geringer Menge auftretenden Oxydationsproductes die Constitution des Ausgangsmaterials ergründen zu wollen. Demgegenüber sei gleich hier bemerkt, dass die beschriebene Isolirungsmethode der Trihydroxyglutarsäure naturgemäss mit sehr grossen Verlusten verknüpft ist, dass also nach vollendeter Oxydation jedenfalls weit mehr von dieser Säure in der Flüssigkeit vorhanden war, als schliesslich gewonnen werden konnte. Ausserdem lässt ja auch die angenommene Constitution der Sorbinose für die Oxydation weit eher die — thatsächlich stattfindende — Spaltung in Weinsäure und Oxalsäure als jene in Trihydroxyglutarsäure und Kohlensäure erwarten.

Eine andere Frage ist nun freilich die, ob unsere Trihydroxyglutarsäure identisch ist mit der Aposorbinsäure von Dessaignes. Von den — allerdings sehr dürftigen — Angaben, welche der französische Forscher über seine Säure macht, stimmt namentlich der Schmelzpunkt (110°) gar nicht mit dem von uns gefundenen (127°) überein und so müssen wir es vorläufig unentschieden lassen, ob aus der Sorbinose nicht etwa noch eine zweite isomere Säure gewonnen werden kann, deren Isolirung uns noch nicht gelang.

Im Uebrigen wurden bei Ausführung obiger Versuche mehrere Beobachtungen gemacht, welche darauf hinzudeuten scheinen, dass man bei richtig geleiteter Oxydation der Sorbinose wie der Lävulose noch zu anderen, sehr interessanten Producten wird gelangen können, mit deren Erforschung wir eben beschäftigt sind.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Sorbinose versucht und dabei ein amorphes, beim längeren Stehen über Schwefelsäure zäh und klebrig werdendes Reductionsproduct erhalten haben. Alle Versuche, dasselbe zum Krystallisieren zu bringen, blieben erfolglos. Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor liefert es sehr leicht und nahezu quantitativ ein Hexyljodür; concentrirte Salpetersäure (1.39 spec. Gew.) wirkt auf dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit oxydierend.

Ueber die Krystallformen des neutralen trihydroxyglutarsauren Kaliums hatte Hr. Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzuthemen:

Trihydroxyglutarsaures Kalium.

Krystallsystem: monoklin.

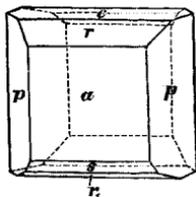
Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.4641 : 1 : 0.7094$$

$$\beta = 101^{\circ} 3'.$$

Tafelförmige Krystalle der Combination:

$$\begin{aligned} \infty P \infty (100) = a, \quad \infty P (110) = p, \quad 0P (001) = c, \\ -P \infty (101) = r, \quad P \infty (10\bar{1}) = r_1, \quad 2P \infty (20\bar{1}) = s. \end{aligned}$$



Ausserdem ist noch eine Andeutung der positiven Hemipyramide beobachtet; wegen mangelhafter Ausbildung der Flächen konnte indessen eine Messung nicht vorgenommen werden.

	Gemessen	Berechnet
$p:p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) =$	$* 69^{\circ} 40'$	— —
$a:c = (100) (001) =$	$* 101^{\circ} 3'$	— —
$a:r = (100) (101) =$	$* 124^{\circ} 34'$	— —
$c:p = (001) (110) =$	$96^{\circ} 16'$	$96^{\circ} 17'$
$r':a = (101) (100) =$	$106^{\circ} 27'$	$106^{\circ} 36'$
$s:a = (20\bar{1}) (100) =$	$128^{\circ} 23'$	$128^{\circ} 22'$

Auf der Fläche a ist im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer Axe wahrzunehmen; es steht excentrisch gegen die Fläche s zu.

Nächste Sitzung: Montag, 26. November 1888, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.
