

es sich recht schwer und krystallisirt daraus langsam in glänzenden, gelben Nadelchen, welche unter dem Mikroskop als wohl ausgebildete kurze Prismen erscheinen.

Die Bildung der α -Acrose aus dem Formaldehyd ist leicht verständlich. Sie erhält ein erhöhtes Interesse durch den kürzlich von E. Fischer und Tafel¹⁾ erbrachten Beweis, dass die Acrose in sehr naher Beziehung zu den natürlichen Zuckerarten steht. Jedenfalls gewinnt dadurch die bekannte von Baeyer ausgesprochene Vermuthung, dass die Pflanze den Traubenzucker durch Reduction der Kohlensäure zu Formaldehyd und Condensation des letzteren bereite, an Wahrscheinlichkeit.

Bedenkt man, dass die Assimilation der Kohlensäure durch die Pflanzen die Grundbedingung für die Existenz der lebenden Wesen ist, so muss auch die kleinste Beobachtung, welche zur Aufklärung dieses geheimnissvollen Vorganges führen kann, werthvoll erscheinen.

75. Emil Fischer und Jacob Meyer: Oxydation des Milchzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die zahlreichen Versuche über die Oxydation des Milchzuckers durch Salpetersäure, Halogene oder andere Agentien haben bisher stets nur Zersetzungsproducte mit höchstens sechs Kohlenstoffatomen, z. B. Galactonsäure, Schleimsäure, Zuckersäure geliefert. Vor kurzem hat nun der eine von uns²⁾ gezeigt, dass der Milchzucker die Atomgruppe $\text{CHO}-\text{CH}(\text{OH})-$ des Traubenzuckers enthält und dass derselbe durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser in eine neue Säure verwandelt wird, welche noch den gesamten Kohlenstoff des Milchzuckers zu enthalten schien. Durch die nachfolgenden Versuche wird diese Vermuthung bestätigt. Die neue Säure hat nach der Analyse ihrer Salze die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$. Sie zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gluconsäure und Galactose. Sie ist also offenbar die dem Milchzucker entsprechende Säure. Nach der in der Zuckergruppe üblichen Nomenclatur würde man sie Lactonsäure

¹⁾ Diese Berichte XXII, 97.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2633.

nennen müssen. Da aber dieser Name bereits für das Isomere der Gluconsäure, $C_6H_{12}O_7$, gebraucht worden ist, so wählen wir, um jede Verwechslung zu verhindern, die Bezeichnung »Lactobionsäure«, welche von dem durch Scheibler vorgeschlagenen Worte Lactobiose (Milchzucker) abgeleitet ist.

Lactobionsäure.

1 Theil Milchzucker wurde in 7 Theilen Wasser gelöst und dazu bei Zimmertemperatur 1 Theil flüssiges Brom gegeben. Beim öfteren Umschütteln löst sich das letztere im Laufe von 1—2 Tagen. Nach weiterem zweitägigem Stehen wird der grössere Theil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom abgetrieben und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reducirt. Nachdem der Gehalt dieser Lösung an Bromwasserstoff in einer Probe durch Silberlösung titrimetrisch bestimmt ist, fügt man die entsprechende Menge Bleiweiss zu, filtrirt von dem ausgeschiedenen Bromblei und entfernt aus der noch sauren Flüssigkeit den Rest von Bromwasserstoff durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat eingedampft. Dabei bleibt ein Syrup, welcher stark sauer reagirt und Fehling'sche Lösung noch ziemlich stark reducirt. Wird derselbe mit reichlichen Mengen kalten Eisessigs versetzt und längere Zeit damit verrieben, so gehen die reducirenden Substanzen und andere Producte grösstentheils in Lösung, während die Lactobionsäure der Hauptmenge nach als zähe weisse Masse zurückbleibt. Die Quantität des Products beträgt etwa ein Drittel vom angewandten Milchzucker. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in das unlösliche basische Bleisalz verwandelt. Man versetzt zu dem Zwecke ihre warme wässrige Lösung mit einer heissen concentrirten Lösung von basischem Bleiacetat, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das käufliche Bleisalz ist für diesen Zweck gar nicht zu gebrauchen; wir haben es deshalb selbst durch Auflösen von 2 Gewichtstheilen neutralem Bleiacetat und 1 Gewichtstheil Bleihydroxyd in 3 Theilen heissem Wasser dargestellt und die aus der Lösung beim Erkalten ausfallenden Krystalle wieder in reinem heissem Wasser gelöst.

Der Bleiniederschlag wird heiss filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in kaltem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Verdampft man das Filtrat im Vacuum aus dem Wasserbade, so bleibt ein Syrup, welcher neben der Lactobionsäure noch etwas Essigsäure enthält. Um die letztere zu entfernen, behandelt man die Masse mit Alkohol und Aether, löst dann den Rückstand in wenig Wasser und fällt abermals mit absolutem Alkohol und Aether. Die so gewonnene Lactobionsäure reducirt die Fehling'sche

Lösung nicht mehr; sie bildet einen farblosen, stark sauer reagirenden Syrup, welcher kohlen saure Salze leicht zersetzt. Sie ist in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol und kaltem Eisessig recht schwer löslich, in Aether unlöslich. Neigung zum Krystallisiren zeigte sie nicht. Von ihren Salzen haben wir die Calcium-, Baryum-, Cadmium- und Bleiverbindung durch Erwärmen der Säure in wässriger Lösung mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich und bleiben beim Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure zunächst als Syrup zurück, verwandeln sich aber nach einigen Tagen in eine farblose, ganz harte und leicht zerreibliche, aber nicht deutlich krystallisirte Masse. In absolutem Alkohol sind sie unlöslich. In Wasser unlöslich ist nur das zuvor erwähnte basische Bleisalz.

Das Calciumsalz hat, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

0.2186 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0.1134 g Wasser und 0.3044 g Kohlensäure.

0.2805 g gaben 0.0218 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$
C	37.98	38.20 pCt.
H	5.76	5.57 »
Ca	5.56	5.31 »

Das ebenfalls bei 105° getrocknete Baryumsalz hat die entsprechende Formel $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ba$.

0.2677 g gaben 0.0735 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	16.14	16.10 pCt.

Spaltung der Lactobionsäure.

Die reine Säure verändert alkalische Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Erwärmt man dieselbe aber nur kurze Zeit mit verdünnten Mineralsäuren, so besitzt die Lösung ein starkes Reducionsvermögen, weil die Säure dabei in Galactose und Gluconsäure zerfällt. Zum Nachweis dieser Spaltungsproducte wurde die reine Lactobionsäure mit der siebenfachen Menge 5procentiger Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Lösung mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt, mit reiner Thierkohle entfärbt und das Filtrat im Vacuum zum Syrup eingedampft. Löst man den Rückstand in wenig Wasser und versetzt mit heissem absolutem Alkohol, so fällt der gluconsaure Baryt heraus, während die Galactose in Lösung bleibt. Zur völligen Trennung wurde diese Operation wiederholt. Aus dem Barytsalz haben wir durch genaues Ausfällen

mit Schwefelsäure und nachfolgende Neutralisation mit reinem Calciumcarbonat gluconsauren Kalk dargestellt. Der letztere krystallisirte aus der stark concentrirten Lösung in feinen farblosen Nadeln, welche zu den bekannten charakteristischen blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigt waren und, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ zeigten.

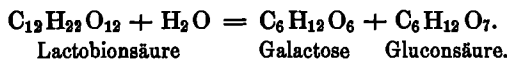
0.2579 g gaben 0.0337 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Berechnet
Ca	9.33	9.30 pCt.

Das an der Luft getrocknete Salz verlor sein Wasser fast vollständig beim eintägigen Stehen über Schwefelsäure. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Kiliani¹⁾ über das Verhalten des gluconsauren Kalks ganz überein.

Die in der alkoholischen Lösung enthaltene Galactose krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration. Wir haben sie überdies noch durch Ueberführung in das charakteristische Phenylgalactosazon identificirt.

Die Spaltung der Lactobionsäure ist mithin der des Milchzuckers ganz analog und erfolgt nach der Gleichung



Die Bildung und Spaltung der Lactobionsäure bestätigen durchaus die Anschauung, welche der eine von uns über die Constitution des Milchzuckers vor Kurzem geäußert hat²⁾.

Eine isomere Säure, welche bei der Inversion Gluconsäure und Dextrose liefert, wird man unzweifelhaft nach dem gleichen Verfahren aus der Maltose gewinnen können; denn die letztere enthält ebenso wie der Milchzucker die Gruppe $-CH(OH)-CHO$ der Dextrose.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 184.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2633.