

**76. Emil Fischer und Josef Hirschberger:
Ueber Mannose. II.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 13. Februar.)

Die Mannose entsteht durch Oxydation des Mannits¹⁾ und wird durch nascirenden Wasserstoff in letzteren zurückverwandelt. Wir hielten es deshalb für wahrscheinlich, dass sie mit der Dextrose und Lävulose structurisomer sei. Diese Ansicht hat sich nicht bestätigt; denn aus den nachfolgenden Versuchen geht ohne Zweifel hervor, dass die Mannose dieselbe Structur besitzt wie die Dextrose und mithin als ein geometrisches Isomere derselben zu betrachten ist.

Darstellung der Mannose.

Für die Bereitung grösserer Mengen haben wir das frühere Verfahren in folgender Weise vereinfacht:

3 kg Mannit werden mit 20 L Wasser und 10 L Salpetersäure (spec. Gewicht 1.41) im Wasserbade unter öfterem Umrühren auf 40—45° (Temperatur gemessen in der Reactionsflüssigkeit) erhitzt. Nach 4—5 Stunden tritt sichtbare Reaction unter Gasentwicklung ein. Man thut gut, jetzt alle 20 Minuten eine Probe der Lösung mit Soda zu neutralisiren und mit essigsauerm Phenylhydrazin zu versetzen. Sobald das letztere nach einigen Minuten einen dicken, schwach gelben Niederschlag des Hydrazons erzeugt, unterbricht man die Operation; denn beim weiteren Erhitzen entstehen andere Producte, welche das Hydrazon roth färben und seine Reinigung erschweren. Dieser Punkt ist gewöhnlich nach 5—6 Stunden erreicht. Die Gesamtmflüssigkeit wird jetzt durch Einwerfen von Eis auf etwa 25° abgekühlt, dann mit fester, krystallisirter Soda schwach alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder angesäuert. Da die salpetrige Säure beim Neutralisiren mit der Soda fast völlig zerstört wird, so ist der früher empfohlene Zusatz von Harnstoff überflüssig. Zu der fast farblosen Flüssigkeit fügt man jetzt 1 kg Phenylhydrazin, welches in verdünnter Essigsäure gelöst ist. Nach einigen Minuten beginnt die Krystallisation des Phenylhydrazons. Das bei richtiger Operation nur schwach gelbe Product wird nach 1 Stunde kolirt, mit kaltem Wasser gewaschen und abgepresst. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Man verfährt dabei zweckmässig in folgender Weise.

Etwa $\frac{1}{4}$ des Niederschlages wird mit 5 L Wasser ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, die Lösung filtrirt, mit wenig Zinkstaub und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1805.

Ammoniak in der Hitze entfärbt und abermals filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich jetzt das Hydrazon in schwach gelben Blättchen aus. Die Mutterlauge wird benutzt, um eine neue Quantität des Rohproductes zu lösen. Bei 6—7 maliger Wiederholung dieser Operation kann man die ganze Menge aus den 5 L Wasser umkrystallisiren. Man vermeidet so die beträchtlichen Verluste, welche durch die Löslichkeit des Hydrazons in kaltem Wasser entstehen; denn aus der wässrigen Lösung kann dasselbe durch Abdampfen nur schwierig gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Hydrazon beträgt durchschnittlich 10 pCt. vom angewandten Mannit.

Für die Umwandlung in Zucker werden 100 g Hydrazon in 400 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) bei Zimmertemperatur gelöst, wobei sehr bald die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin beginnt. Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt dann zur Vervollständigung der Krystallisation in einer Kältemischung und filtrirt auf der Saugpumpe über Glaswolle. Das dunkelrothe Filtrat wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und mit reinem Bleicarbonat neutralisirt. Die abermals filtrirte, gelbe Lösung versetzt man bis zur alkalischen Reaction mit Baryumhydroxyd und extrahirt mit Aether, welcher den Rest des in Lösung gebliebenen Phenylhydrazins und die gefärbten Producte aufnimmt.

Die vom Aether getrennte Lösung, welche 2—3 L beträgt, wird mit Kohlensäure behandelt, mit Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade im Vacuum bis auf etwa 300 ccm eingedampft. Dieselbe enthält noch beträchtliche Mengen von Baryumchlorid. Um dasselbe zu entfernen, fällt man zuerst den Baryt mit Schwefelsäure, neutralisirt dann wieder mit wenig Bleicarbonat, wodurch alle Schwefelsäure und der grösste Theil der Salzsäure gefällt wird und verdampft im Vacuum. Das sich dabei ausscheidende Bleichlorid wird nochmals filtrirt und jetzt die Lösung bis zum Syrup verdampft. Uebergiesst man den Rückstand mit der 5fachen Menge absoluten Alkohols, so geht er grösstentheils in Lösung, während eine Verbindung von Bleichlorid mit Mannose in Flocken ausfällt. Das Gemisch wird ohne vorherige Filtration mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Bleisulfid filtrirt und die Lösung mit viel absolutem Aether gefällt.

Die so bereitete Mannose bildet einen farblosen Syrup, welcher nach der quantitativen Bestimmung mit Phenylhydrazin etwa 90 pCt. Zucker enthält. Die Ausbeute ist sehr gut. 100 g Phenylhydrazon lieferten 60 g des syrupösen Zuckers, was etwa 80 pCt. der Theorie entspricht.

Eigenschaften der Mannose.

Wird das syrupöse Rohproduct nochmals in heissem Alkohol gelöst, so fallen auf Zusatz von Aether amorphe weisse Flocken,

welche sich beim längeren Stehen unter absolutem Alkohol in eine vollständig harte, farblose, leicht zerreibliche Masse verwandeln. Dieselbe zeigt aber selbst unter dem Mikroskop keine deutliche krystallinische Structur. Sie hält sich im Exsiccator unverändert, ist aber so hygroskopisch, dass sie an feuchter Luft sehr bald zerflieset. Krystallisirt erhielten wir die Verbindung bis jetzt noch nicht.

Der Zucker ist in Wasser ausserordentlich leicht, in absolutem Alkohol selbst in der Hitze recht schwer löslich und in Aether unlöslich.

Fuchsin-schweflige Säure wird durch Mannose nicht gefärbt. In der alkoholischen Lösung des Zuckers erzeugt alkoholisches Kali einen flockigen Niederschlag, welcher hygroskopisch ist. Durch essigsäures Blei und basisch-essigsäures Blei wird die wässrige Lösung nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Der Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen gelb.

Wie früher schon erwähnt, gährt der Zucker mit Bierhefe eben so leicht wie Dextrose; er wird ferner durch Natriumamalgam verhältnissmässig glatt in Mannit verwandelt, reducirt alkalische Kupferlösung und dreht nach rechts.

Da wir denselben nicht krystallisirt erhalten konnten, so wurde für die Bestimmung des Reductionsvermögens und des Drehungsvermögens eine ungefähr 10procentige Lösung hergestellt und in derselben der Gehalt an Mannose durch Phenylhydrazin bestimmt. Für den letzteren Zweck wurde ungefähr 1 g der Lösung genau abgewogen, dann mit $\frac{1}{2}$ ccm einer concentrirten Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin versetzt, wobei nach einigen Minuten das Hydrazon zum allgrössten Theile herausfällt und nun zur völligen Abscheidung desselben Alkohol und Aether zur Lösung gefügt. Das Hydrazon wurde nach 1 Stunde filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen.

Diese Methode liefert gut übereinstimmende Resultate, wie folgende Zahlen zeigen:

1.1045 g der Lösung gaben 0.1404 g Hydrazon.

1.1078 g der Lösung gaben 0.1440 g Hydrazon.

1.1678 g der Lösung gaben 0.1484 g Hydrazon.

Daraus berechnet sich der Gehalt der Lösung an Mannose $C_6H_{12}O_6$ folgendermassen:

I. 8.47	II. 8.66	8.46 pCt.
Mittel 8.53 pCt.		

Die Zahlen sind mit einem kleinen Fehler behaftet, da das Hydrazon nicht ganz unlöslich ist; aber wir halten denselben für so gering, dass die Zahl 8.53 pCt. gewiss nicht mehr als um 0.5 pCt. von der Wahrheit entfernt ist.

Das specifische Gewicht der Lösung betrug $d_4^{20} = 1.0416$.

Diese Lösung drehte im 20 cm Rohr bei Benutzung eines Landolt'schen Polarisationsapparates bei 20° um 2.29° nach rechts. Die Zahl ist das Mittel von 10 Ablesungen, wobei die grösste Differenz 0.13° betrug.

Daraus berechnet sich nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$ das spezifische Drehungsvermögen zu 12.89.

Eine zweite Bestimmung ganz in derselben Weise durchgeführt mit einer Lösung, welche 9.41 pCt. Mannose enthält, ergab die Zahl 13.02.

Als Mittel ergibt sich für das spezifische Drehungsvermögen der Mannose 12.96. Der Zahl haftet nur der oben erwähnte Fehler an, welcher von der Bestimmung der Mannose als Hydrazon herrührt.

Das Drehungsvermögen ist mithin zwar in demselben Sinne, aber sehr viel schwächer, als dasjenige der Dextrose.

Das Reduktionsvermögen wurde mit Fehling'scher Lösung in der von Soxhlet empfohlenen Weise bestimmt. Dazu diente dieselbe Lösung von 8.53 pCt. Gehalt, welche oben für die Ermittlung des Drehungsvermögens benutzt war. 10.0 g derselben wurden auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung genügten 15.2 ccm um 30 ccm Fehling'scher Lösung bei 2 Minuten langem Kochen vollständig zu reduciren, während bei Anwendung von 15.1 ccm derselben Lösung noch eine erkennbare Menge von Kupfer nicht gefällt war. Darnach ergibt sich, dass 1 ccm Fehling'scher Lösung 4.307 mg Mannose entspricht. Das Reduktionsvermögen der letzteren ist also etwas stärker als dasjenige der Dextrose und Lävulose. Die Zahl ist übrigens mit demselben kleinen Fehler behaftet, welcher von der Bestimmung der Mannose herrührt.

Aufsuchung der Mannose in den natürlichen Kohlenhydraten.

Am Schlusse unserer ersten Mittheilung äusserten wir die Vermuthung, dass die Mannose, welche so leicht aus dem Mannit entsteht, auch im Pflanzenreiche, entweder selbst, oder in Form complicirterer Kohlenhydrate verbreitet sei.

Wir haben deshalb folgende Producte auf den Gehalt resp. die Entstehung von Mannose bei der Inversion geprüft: Rohrzucker, Maltose, Raffinose¹⁾, Trehalose¹⁾, verschiedene Sorten von Melasse¹⁾, Manna, Kartoffelstärke, Lichenin, Traganthgummi, Gummiarabicum, Quittensamen, Leinsamen, Flohsamen und Carrageenmoos. Diese Producte wurden, soweit sie Fehling'sche Lösung reducirten, in kalter wässriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt. Die übrigen wurden

¹⁾ Die Trehalose verdanken wir Hrn. Prof. Scheibler in Berlin, die Raffinose Hrn. Director vom Scheidt in Euskirchen und die Melasse Hrn. Dr. v. Lippmann in Rositz.

zuvor durch verdünnte Schwefelsäure invertirt und die Lösung nach dem Neutralisiren ebenso behandelt. In allen Fällen war das Resultat negativ.

Da die Hydrazinprobe, wegen der sehr geringen Löslichkeit des Hydrazons, für Mannose ebenso charakteristisch wie empfindlich ist, so glauben wir sagen zu dürfen, dass aus allen den erwähnten Producten eine irgend erhebliche Menge von Mannose nicht entstanden ist.

Glücklicher sind in dieser Beziehung die HH. Tollens und Gans gewesen. Dieselben beobachteten die Bildung der Mannose¹⁾ bei der Inversion von Salepschleim und isolirten sie in Form des Hydrazons. Wir haben den Versuch wiederholt und können das Resultat bestätigen. Käufliche, gepulverte Salepwurzelknollen wurden mit der 6fachen Menge 3procentiger Schwefelsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das Filtrat nach dem Erkalten mit Natronlaugé neutralisirt und in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten schied sich das Mannosephenylhydrazon als gelbgefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dasselbe rein. Die Ausbeute betrug 5—6 pCt. der angewandten Salepknollen. Man kann auf diesem Wege die Mannose leicht gewinnen. Wir geben jedoch der oben beschriebenen Bereitungsweise aus Mannit wegen der besseren Ausbeute den Vorzug.

Furfurol aus Mannose.

Erhitzt man eine verdünnte, etwa 5 procentige wässrige Mannose-lösung im geschlossenen Rohre 4 Stunden auf 140°, so färbt sie sich gelb, scheidet Huminsubstanzen ab und die filtrirte Lösung giebt bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit, in welcher Furfurol sowohl durch essigsaures Anilin wie durch Phenylhydrazin²⁾ nachgewiesen wurde.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2150 und Ann. Chem. Pharm. 249, 256. Das Phenylhydrazon der Mannose habe ich zuerst (diese Berichte XX, 832) beschrieben, ohne es zu benennen, weil ich über die Natur der Verbindung, welche sich von den Hydrazonen der gewöhnlichen Zuckerarten durch ihre geringe Löslichkeit wesentlich unterscheidet, im Unklaren war. Ohne mehr als ich über die Constitution des Körpers zu wissen, hat Hr. Tollens denselben in seinem Handbuche der Kohlenhydrate als Isomannitose bezeichnet. Für die Zwecke eines Lehrbuchs mag das nothwendig gewesen sein. Aber Hr. Tollens hält auch an diesem Namen fest, nachdem Hirschberger und ich die Bezeichnung Mannose eingeführt haben. Die Wahl des Namens ist das unbestrittene Recht des Entdeckers und da ein zweiter Name für eine neue Verbindung mindestens überflüssig ist, so glaube ich Hr. Tollens ersuchen zu dürfen, seine Bezeichnung fallen zu lassen. E. Fischer.

²⁾ Auch für die quantitative Bestimmung des Furfurols ist das in Wasser unlösliche und sofort entstehende Phenylhydrazon sehr geeignet. Fischer.

Lävulinsäure aus Mannose.

Zur Ersparung von Material haben wir die Probe mit Mannosephenylhydrazon ausgeführt. 10 g desselben wurden mit 30 g rauchender Salzsäure zersetzt, die vom salzsauren Phenylhydrazin abfiltrirte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 20 Stunden im Wasserbade erwärmt. Dabei schied sich 1 g Huminsubstanzen ab und aus dem Filtrate wurde die Lävulinsäure nach der Vorschrift von Wehmer und Tollens¹⁾ als Silbersalz isolirt. Wir erhielten 0.06 g umkrystallisirtes Silberlävulat.

0.0522 g Silbersalz gaben 0.0250 g Silber.

Ber. für $C_5H_7O_3Ag$	Gefunden
Ag 48.43	47.89 pCt.

Bekanntlich unterscheiden sich Lävulose und Dextrose durch die Schnelligkeit, mit welcher sie durch Erwärmen mit Salzsäure zefstört werden. Nach den Beobachtungen von Sieben²⁾ wird die erstere durch 7.5 procentige Salzsäure schon beim 3 stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade völlig zersetzt, während Dextrose unter diesen Bedingungen grösstentheils erhalten bleibt. Dasselbe gilt für die Mannose.

0.25 g derselben wurden mit 32 ccm 7.5 procentiger Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei färbte sich die Flüssigkeit gelb und schied nur wenig Huminsubstanzen ab. Im Filtrate wurde nach dem Neutralisiren die unveränderte Mannose mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Von den angewandten 0.25 g waren 0.18 g unverändert geblieben.

Mannosecarbonsäure.

Aehnlich den bekannten Zuckerarten, verbindet sich die Mannose mit Blausäure. Wendet man die Materialien rein an, so tritt die Reaction erst nach tagelangem Erhitzen, in der Regel ganz plötzlich ein und führt zu einem dunklen, stark verunreinigten Producte. Vorzügliche Dienste leistet aber hier ein geringer Zusatz von Ammoniak, wie dies Kiliari³⁾ bei der Galaktose und Arabinose beobachtet hat.

Dem entspricht folgendes Verfahren:

50 g Mannose, 250 g Wasser und 18 ccm wasserfreie Blausäure werden in einer gut verschlossenen Flasche gemischt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Reaction nach einigen Stunden und macht sich durch die Abscheidung eines weissen flockigen Niederschlages bemerkbar. Nach 3 Tagen ist die Flüssigkeit durch Abscheidung des festen Productes in

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. Pharm. 243, 314.

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 138.

³⁾ Diese Berichte XXI, 916.

einen dicken, schwach gelb gefärbten Brei verwandelt. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man jetzt das verschlossene Gefäss 4 Stunden auf 50°.

Der Niederschlag ist nach dem Verhalten gegen Alkalien und gegen Eisensalze das Amid der Mannosecarbonsäure. Dasselbe löst sich leicht in heissem Wasser und scheidet sich nach dem Entfärben der Flüssigkeit mit Thierkohle auf Zusatz von Alkohol beim Erkalten als weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroskope keine deutliche krystallinische Structur verräth und bei 182—183° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

Die vom Amid abfiltrirte Lösung enthält grosse Mengen von Ammoniumsalz.

Das Cyanid der Mannose wurde nicht beobachtet; dasselbe geht offenbar unter den obigen Versuchsbedingungen durch Wasseraufnahme in das Amid und Ammoniumsalz der Carbonsäure über.

Die letztere wird am besten als Baryumsalz isolirt. Zu dem Zwecke verdampft man das Product, welches durch die Einwirkung der Blausäure auf den Zucker entstanden ist, ohne vorhergehende Isolirung des Amides, auf dem Wasserbade, bis alle Blausäure entfernt ist. Der braune Rückstand wird mit Wasser verdünnt, mit 80 g krystallisirtem Baryhydrat versetzt und wiederum verdampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dabei entsteht das schwerlösliche Barytsalz der Mannosecarbonsäure. Dasselbe wird durch Kochen mit 4 L. Wasser gelöst, wobei nur eine kleine Menge von braunen Substanzen zurückbleibt. Zur Fällung des überschüssigen Baryumhydroxydes behandelt man die Lösung mit Kohlensäure, entfärbt mit Thierkohle und verdampft das nahezu farblose Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich das Barytsalz nahezu vollständig als farbloser Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskope betrachtet, aus undeutlich krystallisirten kugeligen Aggregaten besteht. Die Mutterlauge liefert beim Versetzen mit Alkohol und Aether noch eine kleine Menge des Salzes. Aus den angewandten 50 g Mannose (roher Syrup) erhielten wir 71 g des Barytsalzes, was 87 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht, wenn man die angewandte Mannose als reinen Zucker in Rechnung nimmt. In Wirklichkeit ist die Ausbeute offenbar nahezu quantitativ.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, gab das Barytsalz folgende Zahlen:

0.2842 g gaben 0.1121 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_7H_{13}O_6)_2Ba$	Gefunden
Ba 23.33	23.18 pCt.

Das Salz ist in kaltem Wasser recht schwer, in heissem Wasser beträchtlich leichter löslich und in Alkohol unlöslich.

Zersetzt man das Barytsalz in heisser, wässriger Lösung mit der geraden ausreichenden Menge Schwefelsäure, so hinterlässt das schwach saure Filtrat beim Verdampfen einen Syrup, welcher beim längeren Stehen, oder rasch beim Behandeln mit absolutem Alkohol krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist das Lacton der Mannosecarbonsäure. Löst man dasselbe in heissem Alkohol und fügt dann etwas Aether zu, so scheiden sich bald warzenförmige Krystalle ab, welche aus glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehen und im Vacuum getrocknet die Formel $C_7H_{12}O_7$ besitzen.

0.2364 g gaben 0.3502 g Kohlensäure und 0.1251 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.39 pCt.
H	5.77	5.87 »

Das Lacton ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol ziemlich schwer und in Aether gar nicht löslich. Es reagirt neutral und schmilzt bei $148-150^{\circ}$.

Neben demselben erhielten wir zuweilen in geringer Menge ein anderes Product, welches in absolutem Alkohol leichter löslich ist, bei $167-169^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmilzt und sauer reagirt. Dasselbe ist wahrscheinlich die freie Mannosecarbonsäure.

Da das Lacton der Mannosecarbonsäure ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigt wie das von Kiliani beschriebene Lacton der Dextrosecarbonsäure¹⁾, so konnte man an die Identität beider Körper denken. Wir haben deshalb das letztere nach der Vorschrift von Kiliani dargestellt. Wie zu erwarten war, findet die Addition von Blausäure an die Dextrose ebenfalls viel leichter statt, wenn man etwas Ammoniak zusetzt. Die Reaction erfolgt dann auch bei gewöhnlicher Temperatur, aber die Erscheinungen sind anders, als bei der Mannose. Es scheidet sich kein Amid ab und nach dem Verseifen mit Baryumhydroxyd erhält man ein Barytsalz, welches beim Verdampfen der Lösung als Syrup zurückbleibt und sich in Wasser wieder leicht löst. Das stimmt mit den Beobachtungen von Kiliani überein, der ebenfalls kein krystallisirtes Barytsalz beobachtet hat. Die Carbonsäuren von Mannose und Dextrose sind demnach offenbar verschieden; ebenso unterscheiden sich die Lactone, trotz des fast gleichen Schmelzpunktes, durch die Art des Krystallisirens.

Umwandlung der Mannosecarbonsäure in normale Heptylsäure.

35 g Barytsalz werden mit 250 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedep. 127°) und 10 g rothem Phosphor 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann die dunkle Lösung mit der doppelten Menge

¹⁾ Diese Berichte XIX, 767.

Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreit, hinterliess beim Verdampfen 27 g eines Oeles, welches viel Jodverbindungen enthielt. Um letztere zu zerstören, wurde das Product mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und in der Kälte unter Umschütteln mit kleinen Mengen von Zinkstaub versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wurde es mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein farbloses, leichtes, stark sauer reagirendes Oel über. Das Destillat wurde in der Kälte vorsichtig mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht, dann sofort mit Kohlensäure behandelt und mit Aether extrahirt. Der letztere hinterliess beim Verdampfen nur 2 g eines neutralen Oeles, welches wahrscheinlich Heptolacton ist.

Aus der filtrirten, wässrigen Lösung wurden 7 g heptylsaurer Baryt gewonnen. Das Salz krystallisirte aus heissem Wasser in sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln und zeigte an der Luft getrocknet die Zusammensetzung, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$.

0.2506 g gaben 0.1485 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
34.68	34.84 pCt.

Die Bestimmung der Löslichkeit ergab:

3.7864 g der bei 13° durch 8stündige Digestion des gepulverten Salzes mit einer ungenügenden Menge Wasser bereiteten Lösung hinterliessen 0.0321 g Baryumcarbonat; mithin enthielten 100 Theile Lösung 1.70 Theile Barytsalz, während Kiliani¹⁾ 1.67 und Fischer und Tafel²⁾ 1.76 Theile für normalen heptylsauren Baryt fanden.

Das Calciumsalz krystallisirte beim Verdunsten der wässrigen Lösung in feinen glänzenden Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$, haben.

0.2315 g verloren bei 110° 0.0127 g Wasser.

0.1231 g verloren bei 110° 0.0069 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2 \cdot Ca + H_2O$	Gefunden		
		I.	II.
H ₂ O	5.69	5.49	5.61 pCt.

0.1162 g der getrockneten Substanz gaben 0.0221 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2 \cdot Ca$	Gefunden
Ca	13.43
	13.60 pCt.

100 Theile der bei 13° nach dem obigen Verfahren bereiteten Lösung enthielten 1.26 Theile wasserfreies Salz; Schorlemer und Grimshaw³⁾ fanden für die bei 8.5° gesättigten Lösung 0.9046 Theile.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1130.

²⁾ Diese Berichte XX, 2175.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 146.

Die aus dem reinen Barytsalze bereitete freie Säure zeigte den Siedepunkt 222—223° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und erstarrte in einer Mischung von Salz und Eis sofort zu grossen blättrigen Krystallen.

Nach diesen Resultaten ist die Säure unzweifelhaft normale Heptylsäure.

Oxydation der Mannose.

Die Umwandlung der Mannose in normale Heptylsäure beweist, dass dieselbe eine Aldehydgruppe enthält. In der That wird der Zucker in wässriger Lösung von Brom ebenso leicht oxydirt, wie die Dextrose. Dabei entsteht eine Carbonsäure, welche von der Glucosäure verschieden zu sein scheint, deren Salze wir aber noch nicht krystallisirt erhielten.

Ebenso wird die Mannose von Salpetersäure oxydirt. Ob dabei Zuckersäure oder eine isomere Verbindung entsteht, müssen weitere Versuche entscheiden.

Glucosazon aus Mannose.

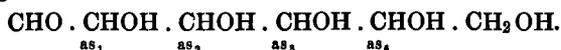
Das Mannosephenylhydrazon verwandelt sich beim längeren Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit überschüssigem, essigsauerm Phenylhydrazon in ein Osazon, welches wir für isomer mit dem Glucosazon hielten und deshalb in der ersten Mittheilung unter dem Namen Phenylmannosazon beschrieben haben. Wir fanden für diese Verbindung einen etwas höheren Schmelzpunkt und eine grössere Löslichkeit in Aceton, als bei Glucosazon. Diese Beobachtungen sind nicht richtig. Unser damaliges Präparat war nicht genügend gereinigt. Wir haben jetzt die Verbindung in grösserer Quantität hergestellt, durch öfteres Auskochen mit ungenügenden Mengen absoluten Alkohols und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Das Präparat schmolz dann gleichzeitig mit reinem Phenylglucosazon an demselben Thermometer, genau bei derselben Temperatur, und zwar bei 205—206° unter Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt es in denselben äusserst feinen, büschelförmig verwachsenen, gelben Nadeln. In Eisessig gelöst, dreht es das polarisirte Licht nach links, durch Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) wird es in das Glucoson verwandelt und mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, liefert es endlich reichliche Mengen von krystallisirtem, essigsauerm Isoglucosamin. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass die Verbindung identisch mit dem Phenylglucosazon ist.

Constitution der Mannose.

Die Mannose ist ein Oxydationsproduct des Mannits. Sie liefert ferner, mit Blausäure behandelt, die Mannosecarbonsäure und diese ist ein Abkömmling der normalen Heptylsäure.

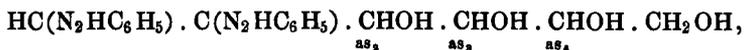
Daraus folgt, dass die Mannose der Aldehyd des Mannits ist und dieselbe Constitution besitzt, wie die Dextrose. Mit der letzteren ist sie durch zwei Uebergänge, durch die Umwandlung in Mannit und in Phenylglucosazon verknüpft.

Dextrose und Mannose bieten also in der Zuckergruppe das erste Beispiel von zwei Isomeren, welche gleiche Structur besitzen und in einander übergeführt werden können. Für die Erklärung dieser Isomerie stellen wir uns ganz auf den Boden der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie. Die Formel $\text{CHO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ enthält 4 asymmetrische Kohlenstoffatome. Es scheint uns zweckmässig, dieselben durch die Zeichen as_1, as_2, as_3 und as_4 (abgeleitet von asymmetrisch) zu unterscheiden, und zwar in folgender Reihenfolge:



Jedes dieser vier asymmetrischen Kohlenstoffatome bedingt die Existenz von zwei geometrischen Isomeren, so dass deren nicht weniger als 16 durch die Theorie vorhergesehen werden ¹⁾.

Aus dem vorliegenden experimentellen Material lässt sich nun leicht beweisen, dass die Isomerie von Dextrose und Mannose durch das Kohlenstoffatom as_1 bedingt ist. Die Phenylhydrazone der beiden Zucker sind total verschieden, aber sie verwandeln sich beide mit der grössten Leichtigkeit in dasselbe Osazon. Das letztere besitzt nun die Structurformel:



in welcher der Kohlenstoff as_1 seine Asymmetrie eingebüsst hat.

Da es in hohem Grade unwahrscheinlich ist, dass bei der Osazonbildung, welche so leicht und verhältnissmässig so glatt erfolgt, die Kohlenstoffatome as_2, as_3, as_4 ihre Anordnung verändern, so muss man annehmen, dass die Verschiedenheit von Mannose und Dextrose nur auf der Asymmetrie des Kohlenstoffs as_1 beruht.

Da die Dextrose viel stärker nach rechts dreht, als das Isomere, so darf man weiter die erstere als die rechtsdrehende, das zweite als die linksdrehende Modification desselben Systems betrachten. Dass die Mannose bezüglich der beobachteten Drehung nicht der directen Antipode der Dextrose ist, erklärt sich aus dem Einflusse der drei Kohlenstoffe as_2, as_3, as_4 , welche bei beiden Zuckerarten dieselbe Anordnung haben.

Die Isomerie der beiden Zucker bleibt erhalten bei der Anlagerung von Blausäure und wahrscheinlich auch bei der directen

¹⁾ Vergl. van't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 54 u. ff.

Oxydation zu Carbonsäure; sie wird dagegen aufgehoben bei der Umwandlung in Mannit. Im letzteren Falle muss also bei einer Verbindung durch die Addition des Wasserstoffs eine Veränderung in der räumlichen Anordnung der Gruppe CHOH.CHO stattfinden. Bedenkt man, dass die Reduction der Mannose rasch verläuft und grosse Mengen von Mannit liefert, während die Dextrose von dem Reduktionsmittel nur sehr langsam angegriffen und nur zum kleinsten Theile in Mannit umgewandelt wird, so scheint der Schluss berechtigt, dass die Mannose auch nach der geometrischen Anordnung der wahre Aldehyd des Mannits ist, dass dagegen die Dextrose einem geometrisch isomeren sechswerthigen Alkohol entspricht.

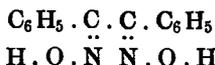
Ob Dextrose und Mannose sich in ähnlicher Weise verbinden, wie Rechts- und Linksweinsäure zu Traubensäure, müssen spätere Versuche entscheiden.

Die vorliegenden Beobachtungen beweisen, dass man auch bei so complicirten Verbindungen, wie den Zuckerarten, von verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen eines markiren und seinen Einfluss durch Aufhebung der Asymmetrie eliminiren kann. Wir zweifeln nicht daran, dass das Gleiche auch für die übrigen gelingen wird, und dass man in Zukunft hier die Asymmetrie gerade so, wie früher die Structur-isomerie experimentell verfolgen wird.

77. Richard Stierlin: Zur Kenntniss der »Benzile«.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit wiesen V. Meyer¹⁾ und K. Auwers nach, dass die Verbindung



in zwei Modificationen besteht, welche auch in ihren Derivaten verschieden sind, aber sich in allen Reactionen ganz gleich verhalten, so dass man dazu geführt wird, die Verschiedenheit derselben durch abweichende Configuration bei gleicher Structur zu erklären.

Es schien nun von Interesse, zu prüfen, ob diese Erscheinung bei Dioximen anderer »Benzile« wiederkehrt oder ob sie nur auf die Benzildioxime beschränkt sei.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 784.