

370. Emil Fischer und Jacob Meyer: Oxydation der Maltose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt, dass der Milchzucker durch vorsichtige Oxydation mit Brom eine Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$, die Lactobionsäure, liefert. Nach demselben Verfahren gewinnt man aus der Maltose eine isomere Säure, welche durch Hydrolyse in Dextrose und Gluconsäure gespalten wird. Da der Name Maltonsäure bereits früher für unreine Gluconsäure gebraucht wurde, so nennen wir die neue Verbindung

Maltobionsäure.

1 Theil Maltose wurde in 7 Theilen Wasser gelöst und mit 1 Theil Brom bei Zimmertemperatur versetzt. Das letztere löst sich beim öfteren Umschütteln im Laufe von 1—2 Tagen. Der Ueberschuss des Broms wurde jetzt aus der kalten Lösung durch einen starken, lang andauernden Lufstrom verjagt, der Bromwasserstoff mit Silbercarbonat entfernt und das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die unter Zusatz von wenig Thierkohle filtrirte Lösung wurde im Vacuum auf dem Wasserbade bis zu einem Drittel ihres Volumens verdampft und dann in der Wärme mit basischem Bleiacetat versetzt. Hierdurch wird die Maltobionsäure zum grössten Theil gefällt und von den anderen Fehling'sche Lösung stark reducirenden Producten getrennt. Aus dem heiss filtrirten und mit heissem Wasser gewaschenen Bleisalz gewinnt man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser eine verdünnte Lösung der Maltobionsäure. Dieselbe wurde im Vacuum zum Syrup eingedampft und dann zur Entfernung kleiner Mengen Essigsäure mehrmals mit heissem Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt.

Die freie Säure ist ein nahezu farbloser Syrup von stark saurer Reaction. Sie ist in Wasser äusserst leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Aether garnicht löslich. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Ueberhaupt zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit der Lactobionsäure. Die Salze, welche durch Neutralisation der Säure mit Metallcarbonaten entstehen, sind in Wasser alle leicht löslich und zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren. Das Calciumsalz bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst einen Syrup, welcher aber beim längeren Aufbewahren im Exsiccator zu einer harten, glänzend weissen, aber nicht deutlich krystallisirten Masse erstarrt. Bei 105° getrocknet, hat das Salz die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

0.2030 g gaben 0.1033 g Wasser und 0.2901 g Kohlensäure.

0.2167 g gaben 0.0168 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$
C	38.03	38.20 pCt.
H	5.53	5.57 »
Ca	5.54	5.31 »

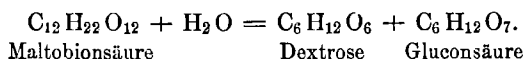
Spaltung der Maltobionsäure.

Erhitzt man die Maltobionsäure mit der fünffachen Menge fünfprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird sie im Laufe von einer Stunde völlig in Dextrose und Gluconsäure gespalten. Zum Nachweis dieser Producte wurde die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat stark eingedampft und dann mit heissem absolutem Alkohol vermischt. Hierbei geht die Dextrose in Lösung, während der gluconsaure Baryt ausfällt. Zur völligen Trennung der Dextrose vom Barytsalz wurde die Operation wiederholt. Aus dem Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und durch spätere Neutralisation mit Calciumcarbonat der gluconsaure Kalk gewonnen. Derselbe krystallisirte in der bekannten charakteristischen Form und zeigte, bei 104° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$.
0.2173 g gaben 0.0284 g Calciumoxyd.

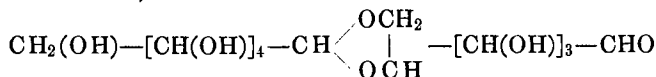
	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$
Ca	9.33	9.30 pCt.

Aus der alkoholischen Lösung wurde die Dextrose krystallisirt erhalten und durch die Bestimmung des Drehungsvermögens sowie durch die Darstellung des Phenylglucosazons identificirt.

Die Spaltung der Maltobionsäure erfolgt also nach der Gleichung:



Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, dass die Maltose gerade so wie der Milchzucker eine Aldehydgruppe enthält. Dadurch wird ferner der Schluss bestätigt, welchen der eine von uns aus der Bildung der Osazone gezogen hat, dass Milchzucker und Maltose gleich constituirt seien, dass mithin die für den Milchzucker früher aufgestellte Formel ¹⁾:



auch für die Maltose die meiste Wahrscheinlichkeit hat.

Die einzige bisher bekannte Verbindung, welche der Lactobionsäure und Maltobionsäure an die Seite gestellt werden kann, ist die

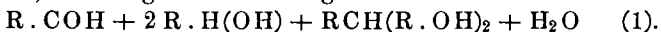
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2633.

Arbinsäure. Ihre Formel ist allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt, aber ihre Spaltung durch verdünnte Säuren, wobei Arabinose vielleicht neben Arabonsäure oder einer ähnlichen Säure entsteht, erinnert durchaus an die zuvor beschriebene Zerlegung der Maltobionsäure.

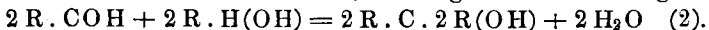
371. A. Russanow: Ueber Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol und Thymol.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Untersuchungen im Laboratorium des Prof. Baeyer¹⁾ hatten ergeben, dass Aldehyde der Fettreihe, Methylaldehyd, Paraldehyd und Chloral unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinnchlorid sich mit Anisol, Phenol und Thymol zu dreifach substituirtten Methanen condensiren, nach folgender Gleichung:



Es schien somit, dass ein solcher Verlauf der Reaction allgemein sich zeigen würde; allein Michael erhielt²⁾ als Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol, Resorcin und andere Körper offenbar complicirter Natur, woraus er schloss, dass aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd mit Phenolen in der Weise reagiren, dass zwei Moleküle Aldehyd sich mit zwei Molekülen Phenol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser binden, wie folgendes Schema zeigt:



Indess boten die von Michael erhaltenen Körper keine vollständige Garantie dessen, dass sie rein waren, da dieselben amorph oder sehr schwer löslich waren und deshalb nicht genügend rein erhalten werden konnten, so dass die Richtigkeit der Schlussfolgerungen Michael's bezweifelt werden mussten, und in der That hatte Etti³⁾ schon früher gezeigt, dass ein so complicirtes Aldehyd, wie Vanillin mit Pyrogallol und Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure nach Gleichung (1) reagire und reine, krystallinische Condensationsproducte gebe. Die Untersuchungen Claisen's⁴⁾ über den Verlauf der Reactionen

¹⁾ Ter-Meer, vergl. diese Berichte VII, 1200, 1201; Jäger, diese Berichte VII, 1197; Steiner, diese Berichte XI, 287; Fabiny, diese Berichte XI, 283.

²⁾ Michael, Amer. Journ. 5, 338; Michael, Ryder, Amer. Journ. 9, 130.

³⁾ Monath. d. Chem. 3, 638.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 261.