

#### 410. Emil Fischer: Reduction von Säuren der Zuckergruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. August.)

Die Reduction des Carboxyls zur Aldehydgruppe durch nascirenden Wasserstoff ist ein oft versuchtes, aber bisher nicht gelöstes Problem. Bei den gewöhnlichen Säuren scheint diese Verwandlung nicht möglich zu sein. Um so überraschender war für mich die Beobachtung, dass die gleiche Reaction bei den Säuren der Zuckergruppe mit der grössten Leichtigkeit durch Natriumamalgam ausgeführt werden kann.

Behandelt man eine wässrige, kalte Lösung von Glucosäure mit Natriumamalgam und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure, so gewinnt die Flüssigkeit bald die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Sie enthält dann in reichlicher Menge Zucker, welcher mit Phenylhydrazin reines Phenylglucosazon liefert und wahrscheinlich Dextrose ist.

Ausführlicher wurde der Vorgang bei der Mannowsäure untersucht. Letztere entsteht nach Versuchen, welche ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Hirschberger mittheilen werde, aus der Mannose durch Oxydation mit Brom und bildet ein schön krystallisirendes Lacton.

Wird dasselbe mit Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung reducirt, so entsteht Mannose, welche leicht durch ihr Phenylhydrazon nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden konnte.

Die Menge an Zucker betrug nach einstündiger Reduction 40 pCt vom angewandten Lacton. Bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels verschwindet der Zucker wieder, weil er in Mannit verwandelt wird.

Genau dieselben Erscheinungen habe ich bei der Arabinose-, Mannose- und Rhamnosecarbonsäure gefunden.

Ebenso verhalten sich ferner die mehrbasischen Säuren dieser Gruppe.

So liefert die Zuckersäure eine stark reducirende Verbindung, welche vielleicht mit der Glycuronsäure identisch ist.

Dagegen habe ich bisher vergeblich versucht, die Glycerinsäure, Weinsäure und Aepfelsäure in Aldehyd zu verwandeln; es scheint darnach, dass die Reducirbarkeit der Säuren mit der Fähigkeit, Lactone zu bilden, in Zusammenhang steht.

Durch diese Versuche findet eine ältere, interessante, aber bisher isolirt dastehende Beobachtung von Kiliani<sup>1)</sup> ihre Erklärung.

Derselbe fand, dass das Doppellacton der Metazuckersäure durch Natriumamalgam in Mannit verwandelt wird; er ist über diese weit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2714.

gehende Reduction mit Recht so erstaunt, dass er dieselbe der Eigenart des Doppellactons glaubt zuschreiben zu müssen. Unzweifelhaft entstehen aber auch in diesem Falle als Zwischenproducte Aldehyde, welche Kiliani nicht beobachten konnte, weil das Doppellacton selbst die Fehling'sche Lösung reducirt.

Ferner hat Scheibler <sup>1)</sup> vor 6 Jahren mitgetheilt, dass das Saccharin durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung leicht reducirt werde, ohne aber das betreffende Product zu beschreiben.

Bei der Wiederholung des Versuches, wobei die Lösung möglichst neutral gehalten wurde, fand ich, dass in reichlicher Menge ein Zucker entsteht, welcher wohl isomer mit der Rhamnose (Isodulcit) sein wird.

Durch die vorliegende Reaction, welche ich nach verschiedenen Richtungen verfolgen werde, ist für die Synthese von Zuckerarten ein weites Feld gewonnen. Nach der schönen Methode von Kiliani können die bekannten Glucosen durch Anlagerung von Blausäure leicht in die kohlenstoffreicheren Carbonsäuren verwandelt werden; aus diesen gewinnt man durch Reduction mit Natriumamalgam die entsprechenden Zuckerarten und der Aufbau kann dann in der gleichen Weise wiederholt werden.

Ueber die physiologische Bedeutung der Reaction werde ich mich später äussern. Bei den obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

#### 411. A. Delisle: Ueber die Reduction des *o*-Sulfo-benzoë Säurechlorids.

(Eingegangen am 10. August.)

Es war mir daran gelegen, meine Untersuchung über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren (siehe diese Berichte XXII, 306), über welche ich im Laufe des kommenden Winters ausführlich berichten zu können hoffe, auch auf aromatische Thiocarbonsäuren auszudehnen. Als ganz besonders zu meinen Versuchen geeignet musste mir die der Salicylsäure entsprechende Schwefelverbindung



erscheinen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 3011.