

214. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Melitriose und der Melibiose.

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

In unserer letzten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir über einige Eigenschaften und über die Constitution des von uns entdeckten Disaccharids, der Melibiose<sup>2)</sup>, nähere Angaben gemacht. Als charakteristischstes Merkmal der Melibiose bezeichneten wir ihr Osazon, das leicht rein darzustellen und durch Analyse und seine physikalischen Eigenschaften als solches unschwer zu identificiren ist.

Die Bemühungen, den sehr hygroskopischen Zucker zum Krystallisiren zu bringen, sind bis jetzt nicht von Erfolg begleitet gewesen. Wir mussten uns daher begnügen, den amorphen Zucker der Analyse zu unterwerfen. Bei der Darstellung der Melibiose durch Hydrolyse der Melitriose mittelst Schwefelsäure haben wir beobachtet, dass beim Auskochen des von Säure befreiten, möglichst concentrirten Inversionssyrups mit absolutem Alkohol nicht nur Lävulose, sondern auch ziemliche Mengen von Melibiose in Lösung gehen; beim Erkalten des heiss abgegossenen Alkohols fällt jedoch der grösste Theil der gelösten Melibiose als weisses Pulver aus, welches mit Phenylhydrazin kein in heissem Wasser lösliches Osazon bildet, also keine Lävulose enthält. Das Auskochen des Inversionssyrups mit absolutem Alkohol wird so lange fortgesetzt, bis der im Kolben ungelöst gebliebene Zucker durch Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin keine Lävulose mehr anzeigt. Er kann dann direct mit den Niederschlägen, welche die heissen alkoholischen Flüssigkeiten gebildet haben, vereinigt werden.

Bei vollständigem Entwässern des Zuckers ist die Vorsicht zu gebrauchen, zuerst mehrere Stunden bei 70—80° im Vacuum zu erwärmen, um so den grössten Theil des Wassers zu entfernen. Dann erst darf die Temperatur gesteigert werden. Auf diese Weise wird das Schmelzen der Melibiose, welches infolge ihres Wassergehaltes schon unter 100° eintritt, verhindert.

0.1946 g entwässerte Melibiose gaben 0.3012 g Kohlensäure und 0.1204 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>
C	42.26	42.10 pCt.
H	6.87	6.43 »

Zur Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde die Melibiose nicht entwässert, sondern in einem besonderen Theile der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1678.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3118.

Wassergehalt bestimmt; dies geschah durch Mengen der abgewogenen Substanz mit Sand von gleichfalls bestimmter Menge und Erhitzen auf 105—110°, bis zum constanten Gewicht. Die zur Bestimmung angewendete Menge entsprach 0.9893 g wasserfreier Melibiose; in Wasser gelöst und auf 25 ccm Volumen verdünnt, drehte sie bei 17° C. im 1 dm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates im Mittel 14.5° rechts. Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = +126.7^\circ$ . Eine zweite Probe, entsprechend 0.9932 g in 25 ccm wässriger Lösung drehte im 2 dm-Rohr unter sonst gleichen Umständen + 29.4°. Hieraus berechnet sich  $(\alpha)_D$  zu + 127.9°. Diese Bestimmungen haben natürlich nur einen relativen Werth, da der amorphe Zucker keine Garantie der Reinheit bietet. Doch kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass das spezifische Drehungsvermögen der Melibiose bedeutend höher ist als das der Militriose; unsere früher ausgesprochene Vermuthung <sup>1)</sup>, dass der Lävuloserest der Melitriose die spezifische Drehung derselben nach rechts in negativem Sinne beeinflusse, ist damit bestätigt.

Zur besseren Charakterisirung des neuen Disaccharids haben wir gesucht, zu krystallisirenden Derivaten desselben zu gelangen. Es ist dies gelungen durch Darstellung des Melibiosephenylhydrazins und der Octacetylmelibiose.

#### Melibiosephenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Verbindung lösten wir nach E. Fischer's Vorschrift <sup>2)</sup> so viel Phenylhydrazin in der syruidicken Lösung der Melibiose, als die Menge dieses Zuckers betrug. Da auch nach mehreren Tagen keine Krystallisation eintrat, so wurde der Syrup in starkem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether die gebildete Verbindung gefällt, mit Aether gewaschen und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Verbindung langsam auf 100° erhitzt bis zum constanten Gewicht.

0.2044 g Substanz gaben bei 760.5 mm und 13.5° C. 11.8 ccm Stickstoff.

0.2160 g Substanz gaben bei 760.5 mm und 13.5° C. 12.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub> N
N	6.81	6.82	6.49 pCt.

Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich der Körper aus mikroskopisch kleinen Kryställchen zusammengesetzt. Im trockenen Zustande ist er hellgelb gefärbt. Er löst sich nicht in Aether, Benzol, Chloroform; in Wasser ist er leicht löslich, schwer löslich in Alkohol, wodurch er sich von den ihm chemisch ähnlichen Hydrazinen der Glycosen unterscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°, bei circa

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1678

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 824.

160° zersetzt sich die Verbindung unter Bräunung und Gasentwicklung. Die Lösung wird durch alkalische Kupferlösung beim Erwärmen rasch reducirt. Mit essigsauerm Phenylhydrazin in wässriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, entsteht Phenylmelibiosazon.

Octacetylmelibiose,  $C_{12}H_{14}O_{11} \cdot (C_2H_3O)_8$ .

10 g wasserfreie Melibiose werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g geschmolzenem essigsauerm Natron am Rückflusskühler 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct dann in Wasser gegossen und der ausfallende ölförmige Körper mit öfters erneuertem Wasser gewaschen. Dadurch wird die Beschaffenheit der Acetylverbindung allmählich zähflüssiger und zuletzt vollkommen fest und krystallinisch, in welchem Zustande sie sich leicht pulvern lässt. Man sammelt das Product auf dem Filter, trocknet es möglichst durch Abpressen mittelst Fliesspapiers und löst es dann in heissem absolutem Alkohol auf. Aus dieser Lösung beginnt die Verbindung nach einigen Stunden in deutlichen, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren Nadelchen zu krystallisiren, die strahlenförmig von einem Mittelpunkt auslaufen. Durch nochmalige Umkrystallisation ist die Verbindung völlig rein.

0.4102 g Acetylmelibiose geben 0.7416 g Kohlensäure und 0.2167 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_{11} (C_2H_3O)_8$
C	49.31	49.56 pCt.
H	5.87	5.60 »

Da das procentische Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff auch bei geringerer Acetylungsstufe sich wenig ändert, so konnte ein sicheres Urtheil über die Zusammensetzung nur durch Bestimmung der Acetylgruppen mittelst Verseifung gewonnen werden. Dazu eignet sich am besten Zehntel-Normalschwefelsäure, da diese beim Erhitzen mit Melibiose, wie ein Versuch zeigte, nichts an ihrer Acidität einbüsst.

1. 0.2045 g Acetylmelibiose wurden mit 100 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure 6 Stunden lang unter Abkühlung gekocht. Zum Zurücktitriren wurden 124.05 ccm Zehntel-Normalbarytlösung verbraucht.

2. 0.1792 ccm ebenso mit 100 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure verseift und 121.05 ccm Barytlösung zum Zurücktitriren verbraucht.

Die Menge der bei der ersten Analyse gebildeten Essigsäure findet man zu 70.6 pCt. der verseiften Acetylmelibiose; durch die zweite Analyse wurde 70.48 pCt. gefunden. Die berechnete Menge der durch Verseifung einer achtfach acetylierten Melibiose entstehenden Essigsäure beträgt 70.79 pCt. Es ist also kein Zweifel, dass das krystallisirte Derivat der Melibiose die Octacetylmelibiose ist. Da die Darstellungsweise in der Regel zu dem höchst acetylierten Product

führt und auch die anderen Disaccharide keine höheren Acetylverbindungen liefern, so ergibt sich aus der Zusammensetzung obiger Verbindung, dass die Melibiose (neben ihrer Aldehydnatur) den Charakter eines achtwerthigen Alkohols besitzt.

Die Verbindung, welche stark bitter schmeckt, schmilzt bei 170 bis 171°. Bei der grossen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Melibiose und Lactose ist es auffallend, dass die achtfach acetylrten Derivate dieser beiden Disaccharide einen sehr bedeutenden Unterschied im Schmelzpunkt zeigen; derjenige der Octacetyllactose liegt bei 86°.

Die Octacetylmelibiose ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter in heissem, aus welchem sie beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Warzen ausfällt. In Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol, in Eisessig und Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0.4129 g bei 100° getrocknete Substanz, in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform (2:1) gelöst und zu 25 ccm mit diesem aufgefüllt, drehte bei 18° C. im Soleil-Scheibler'schen Polarisationsapparat im 2 dm-Rohr + 9.0°. Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +94.2^\circ$ .

Fehling'sche Lösung wird durch die Octacetylmelibiose beim Erwärmen reducirt. Gegen Phenylhydrazin zeigt sie dasselbe Verhalten, welches in jüngster Zeit von Erwig und Königs<sup>1)</sup> für die Pentacetylverbindungen der Dextrose, Galactose und Lävulose beobachtet worden ist. Wie diese, so löst sich auch die Octacetylmelibiose leicht in der Base auf, ohne aber in chemische Verbindung mit derselben zu treten; selbst nach mehrstündigem Stehen kann sie unverändert wieder aus der Lösung abgeschieden werden. Eine weitere Bestätigung für die Nichtverbindungsfähigkeit des Körpers mit Phenylhydrazin ist ferner darin zu sehen, dass die Lösung der Acetylmelibiose in Phenylhydrazin dasselbe spezifische Drehungsvermögen zeigt wie die Lösung der Acetylverbindung in Chloroform und Alkohol. 0.4343 g der Verbindung, in wenig Phenylhydrazin gelöst und mit Alkohol auf 25 ccm aufgefüllt, zeigten im 1 dm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates + 4.7°. Daraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +93.6^\circ$ . Die beobachtete Ablenkung blieb mehrere Tage constant.

#### Ueber die Werthigkeit der Melitriose.

Verbindungen der Muttersubstanz der Melibiose, der Melitriose, sind noch wenig bekannt. Zwar waren die Verbindungen, welche der Zucker mit Basen bildet, schon öfters Gegenstand der Untersuchung<sup>2)</sup>;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1466, 2210; XXIII, 674.

<sup>2)</sup> Rieschbriet und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 232, 182 und 255, 195.

da dieselben jedoch weder durch Krystallisation noch auf anderem Wege mit Sicherheit rein dargestellt werden können, da ferner noch nicht sicher entschieden ist, ob sie Additions- oder Substitutionsproducte darstellen, so ist ihr wissenschaftlicher Werth noch ein geringer. Als Polyalkohol wird die Melitriose eine grosse Anzahl von Verbindungen mit Säuren bilden. Wir suchten zu einem solchen Ester zu gelangen, in dem alle Hydroxylgruppen der Melitriose durch Säureradicale ersetzt sind, um durch die Analyse desselben die Atomigkeit des Zuckers bestimmen zu können und dadurch unsere früheren Mittheilungen über die Constitution desselben zu ergänzen.

Man gelangt zu diesem Ziele durch Acetyliren der vollständig entwässerten Melitriose nach Liebermann's Vorschrift. 10 g des Zuckers werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 20 g geschmolzenem essigsauerm Natron auf dem Wasserbade mit Rückflusskühlung erhitzt und das Product nach 1 stündiger Einwirkung in Wasser gegossen. Der ausfallende ölförmige Körper wird mit öfters erneuertem Wasser gewaschen, wodurch er zuletzt, wie die Acetylmelbiose, fest und krystallinisch wird. Das Product, auf einem Filter gesammelt und vom Wasser durch Pressen mit Filtrirpapier befreit, löst sich leicht in warmem absolutem Alkohol und aus dieser Lösung setzen sich unter günstigen Umständen nach einigen Tagen deutliche Kryställchen von scheibenförmiger Gestalt ab, die langsam wachsen und sich zuletzt zu einer festen den Boden des Gefässes bedeckenden Krystallkruste vereinigen. Dieselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, zerkleinert, mit Fliesspapier abgepresst und im Vacuum getrocknet.

0.3791 g gaben 0.6879 g Kohlensäure und 0.1989 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$
C	49.48	49.69 pCt.
H	5.83	5.59 »

Eine sichere Entscheidung über die Zusammensetzung geben auch hier die Verseifungsanalysen. Die zu diesem Zwecke verwendete Zehntelnormalschwefelsäure wurde nach dem Vorgange von Erwig und Königs <sup>1)</sup> mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, um eine zersetzende Wirkung der Säure auf bei der Verseifung sich bildende Lävulose zu verhindern.

I. 0.2105 g mit 100 cem Zehntelnormalschwefelsäure, auf 200 cbm mit Wasser verdünnt, erforderten nach 4 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen 123.9 cbm Zehntelnormalbarytlauge zur Rücktitration.

II. 0.1802 g erforderten unter den gleichen Verhältnissen 120.5 cbm Zehntelnormalbarytlauge zum Zurücktitriren.

Aus den beiden Analysen findet man, dass bei Verseifung 68.24 pCt. bzw. 68.18 pCt. Essigsäure sich gebildet hatten. Die Rechnung er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 672.

gibt, dass 11fach acetylrte Melitriose 68.32 pCt. Essigsäure bei der Verseifung bildet. Aus der nahen Uebereinstimmung der Ergebnisse der Analysen mit der theoretischen Menge folgert, dass das vorliegende Acetylderivat die Undecylacetylmelitriose ist.

Die Verbindung, welche wie die Acetylmelibiose stark bitter schmeckt, reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Sie löst sich leicht in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in heissem, scheidet sich jedoch beim Erkalten gewöhnlich amorph ab. Ebenso verhält sie sich gsgen Aether. Sie löst sich ferner reichlich in Phenylhydrazin, Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig, wenig in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Acetylverbindung durch Abkühlen oder durch Verdunsten des Lösungsmittels amorph ab. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 99—101°. 2.0497 g in 25 cem alkoholischer Lösung drehen bei 17° C. im 2-dcm-Rohr des Soleil-Scheibler'schen Apparates + 43.7°. Das specifische Drehungsvermögen berechnet sich hieraus  $(\alpha)_D = +92.2^\circ$ .

Da auch in diesem Falle nicht zu zweifeln ist, dass das höchst acetylrte Product entstanden ist, so folgt aus der Zusammensetzung der Undecylacetylmelitriose, dass die Melitriose den Charakter eines elfwerthigen Alkohols besitzt.

## 215. O. Loew: Bildung von Salpetrigsäure und Ammoniak aus freiem Stickstoff.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Gelegentlich meiner Versuche mit Platinmohr beobachtete ich, dass Natronlösung nach Schütteln mit trockenem Platinmohr einen Gehalt an Salpetrigsäure zeigte. Da der Mohr an der Luft getrocknet war, hielt ich es anfangs für wahrscheinlich, dass eine Verunreinigung aus der Luft stattgefunden habe.

Doch drängte sich mir bald auch der Gedanke auf, dass möglicherweise unter dem gleichzeitigen Einfluss von Platinmohr und einer starken Base freier Stickstoff zur Reaction gelangt sein könne.

Die Entscheidung dieser Frage schien mir um so mehr Interesse darzubieten, als durch die neueren und umfangreichen Arbeiten der HHrn. A. Baumann<sup>1)</sup> und S. Neumann<sup>2)</sup> es als endgültig ent-

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. (1888), Bd. 35, 217.

<sup>2)</sup> Chem. Centralbl. 1890, I, 666.