

**347. Emil Fischer und Francis Passmore:
Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus d. Mannose.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

[Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die d. Mannose, welche in grosser Menge aus Steinnuss gewonnen werden kann, lässt sich leichter als die anderen natürlichen Zucker durch Anlagerung von Blausäure in die Carbonsäure verwandeln. Wir haben sie deshalb benutzt, um die Tragweite der früher beschriebenen allgemeinen Methode für den Aufbau von kohlenstoffreicheren Zuckerarten zu prüfen, und da fast alle Producte krystallisiren, so ist es uns verhältnissmässig leicht gelungen, die Synthese bis zu der Verbindung $C_9H_{18}O_9$ fortzuführen. Entsprechend der kürzlich vorgeschlagenen Nomenclatur¹⁾, bezeichnen wir die neuen Zucker als d. Mannoheptose, d. Mannoctose und d. Mannononose, die zugehörigen Säuren als Hepton-, Octon- und Nononsäure, und die Alkohole als Heptit und Octit.

Aus der Synthese folgt, dass alle diese Producte eine normale Kohlenstoffkette besitzen, und dass die Zucker sämmtlich Aldehyde sind.

d. Mannoheptonsäure.

Diese früher als Mannosecarbonsäure²⁾ bezeichnete Verbindung entsteht durch Anlagerung von Blausäure an Mannose. Ihr Lacton und Barytsalz sind bereits geschrieben. Die Darstellung wird wesentlich vereinfacht durch die Beobachtung, dass man an Stelle des reinen Zuckers das Rohproduct, welches aus Steinnuss durch verdünnte Salzsäure³⁾ entsteht, direct verwenden kann.

10 kg Steinnuss-Spähne wurden mit 20 L 6 procentiger Salzsäure gemischt und im Wasserbade 8 Stunden erwärmt. Neutralisirt man die durch Coliren und Abpressen des Rückstandes gewonnene Flüssigkeit mit Bleiweiss, so wird der grössere Theil der Salzsäure entfernt. Das in Lösung gebliebene Blei wurde mit Natriumcarbonat gefällt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand enthielt, wie die Fällung einer Probe als Hydrazon ergab, 2 kg Mannose.

Er wurde in der vierfachen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit in 8 Theile getheilt und jeder davon mit der berechneten Menge Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. In 8—10 Stunden macht sich der Eintritt der Reaction durch die Ausscheidung von Amid bemerkbar. Nach drei Tagen wird die Lösung noch 4 Stunden

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 934.

²⁾ Diese Berichte XXII, 370.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3220.

auf 50° erwärmt und dann in der früher beschriebenen Weise das Barytsalz der d. Mannoheptonsäure dargestellt. Die dem Zucker von Anfang an beigemischten Natriumsalze verhindern zwar einen Theil des Barytsalzes an der Krystallisation, aber dieser Verlust ist viel geringer als derjenige, welcher bei der Reinigung der Mannose entstehen würde. Die Ausbeute an reinem Barytsalz betrug bei diesem Verfahren etwa die gleiche Menge des angewandten Zuckers. Das Salz wurde in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die mit wenig Thierkohle entfärbte Flüssigkeit verdampft. Der Rückstand, welcher ein Gemenge von Säure und Lacton ist, beginnt schon auf dem Wasserbade zu krystallisiren. Will man die freie Säure gewinnen, so löst man das Product in wenig warmem Wasser. Nach längerem Stehen fällt die Säure in kleinen Prismen aus, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig frei von Lacton gewonnen werden. Für die Analyse wurde das Präparat mit Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

0.2899 g Substanz gaben 0.3935 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{14}O_8$	Gefunden
C 37.16	37.02 pCt.
H 6.19	6.04 »

Die Säure schmilzt bei 175° C. unter Gasentwicklung, wobei sie in Lacton übergeht. Dieselbe Verwandlung erleidet sie bei mehrstündigem Erhitzen auf 130°. Unvollständige Lactonbildung findet ferner statt beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen und endlich schon bei längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure.

Sie löst sich in etwa 25 Theilen Wasser bei 30°, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht ganz schwach nach links. Ihr Barytsalz und Phenylhydrazid¹⁾ sind bereits geschrieben. Das Natronsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich und krystallisirt in schönen, langen Nadeln, welche bei 220—225° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_{13}O_8Na$ haben.

0.6095 g Substanz gaben 0.1740 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_7H_{13}O_8Na$	Gefunden
Na 9.27	9.38 pCt.

d. Mannoheptonsäurelacton. Dasselbe ist früher nur flüchtig beschrieben worden²⁾. Im Besitze von grösseren Quantitäten haben wir seine Eigenschaften näher untersucht. Die aus dem Barytsalz in Freiheit gesetzte Säure verwandelt sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung zum grössten Theil in das Lacton. Will man dasselbe

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2732.

²⁾ loc. cit.

aus dem krystallisirten Rückstande isoliren, so wird er am besten in viel heissem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der concentrirten Lösung fällt das Lacton in feinen Nadeln aus, welche aber erst durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol ganz frei von Säure werden. Die Verbindung besitzt den früher angegebenen Schmelzpunkt 148—150°; sie schmeckt süß und reagirt neutral. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Calcium- oder Baryumcarbonat wird sie rasch in die betreffenden Salze verwandelt. Sie dreht das polarisirte Licht nach links.

Die wässerige Lösung, welche 2.5022 g Lacton in 25 ccm bei 20° enthielt, drehte im 2 Decimeter-Rohr 14.86° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 74.23.$$

Nach 2 Tagen hatte das Drehungsvermögen nur wenig abgenommen, und die Lösung reagirte schwach sauer, offenbar, weil ein Theil des Lactons in die Säure zurückverwandelt war.

d. Mannoheptose.

10 g des aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten Heptonsäurelactons werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm 20 procentiger Schwefelsäure angesäuert, bis zum Gefrieren abgekühlt und eine kleine Menge Natriumamalgam eingetragen. Dasselbe ist bei kräftigem Schütteln rasch verbraucht und der Wasserstoff wird fast vollständig fixirt. Die Lösung muss durch öfteren Zusatz von Schwefelsäure immer sauer gehalten werden. Wenn 120 g 2¹/₂ procentiges Natriumamalgam im Laufe von 30—40 Minuten verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Man trennt dann die Flüssigkeit vom Quecksilber und versetzt mit so viel Natronlauge, dass die Reaction der Lösung nach 15 Minuten noch deutlich alkalisch ist. Dies geschieht, um das noch unveränderte Lacton in das Natronsalz der Säure zu verwandeln. Im anderen Falle würde das Lacton später bei der Trennung der Natronsalze von dem Zucker dem letzteren beigemischt bleiben. Die Lösung wird dann filtrirt, in der Kälte genau mit Schwefelsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in die zehnfache Menge kochenden absoluten Alkohols eingegossen. Die krystallinisch ausfallenden Natronsalze werden wieder in wenig heissem Wasser gelöst und nochmals in derselben Weise in Alkohol eingetragen. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Verdampfen den Zucker als Syrup, welcher, mit absolutem Alkohol übergossen, nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an diesem Product betrug durchschnittlich 40 pCt. des angewandten Lactons. Dasselbe ist für die Bereitung aller Derivate, insbesondere für die weitere Anlagerung von Blausäure direct zu gebrauchen. Es enthält aber noch etwas Asche und eine kleine Menge des siebenwerthigen Alkohols.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird etwa die Hälfte des Lactons in Heptonsäure zurückverwandelt; dieselbe befindet sich als Natronsalz bei dem Natriumsulfat. Um dasselbe zurückzugewinnen, löst man das Salzgemisch in möglichst wenig heissem Wasser, kühlt ab und fügt, ehe die Krystallisation beginnt, einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zu. Bei längerem Stehen fällt jetzt die in kaltem Wasser schwer lösliche Heptonsäure zum grössten Theile krystallinisch aus; dieselbe wird abfiltrirt und in der früher beschriebenen Weise in das Lacton verwandelt.

Die oben erwähnte rohe Mannoheptose kann zwar beim Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol aschenfrei gewonnen werden, aber das Product enthält dann noch immer den durch zu weit gehende Reduction entstandenen Heptit. Zur völligen Reinigung des Zuckers waren wir genöthigt, den Umweg über das Hydrazon zu nehmen. Das letztere fällt aus der kalten wässerigen Lösung auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin nach kurzer Zeit krystallinisch aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Seine Rückverwandlung in Zucker bietet keine Schwierigkeiten. Uebergiesst man dasselbe mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure von 20°, so löst es sich beim Schütteln rasch auf und nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Die Reaction ist nach $\frac{1}{4}$ Stunde beendet. Das Gemisch wird dann stark abgekühlt und auf Glaswolle mit der Saugpumpe filtrirt. Die salzsaure Lösung wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, mit Bleiweiss neutralisirt, das Filtrat mit Barytwasser alkalisch gemacht, zur völligen Entfernung des Phenylhydrazins mehrmals ausgeäthert und dann mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt; die vom Aether durch Erwärmen befreite Lösung wird zur Ausfällung der Salzsäure mit etwas kohlensaurem Silber behandelt und aus dem Filtrate erst das Silber genau mit Salzsäure und dann die Schwefelsäure genau mit Barythydrat niedergeschlagen. Zum Schluss schüttelt man mit wenig reiner Thierkohle bis zur völligen Entfärbung und verdampft das Filtrat im Vacuum bis zum Syrup. Mit absolutem Alkohol übergossen, erstarrt der Zucker bald krystallinisch und durch einmaliges Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol erhält man denselben völlig rein.

Die Mannoheptose krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind und im Vacuum oder bei 104° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_7$ besitzen.

0.3093 g Substanz gaben 0.4550 g Kohlensäure und 0.1928 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_7$	Gefunden
C	40.00	40.12 pCt.
H	6.66	6.92 »

Die Ausbeute an Zucker betrug bei diesem Reinigungsverfahren 39 pCt. des angewandten Hydrazons. Der Verlust ist durch die vielen Operationen bedingt. Die Verbindung schmilzt bei 134—135° (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und bräunt sich gegen 190°. Sie schmeckt rein süß, ist in Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol selbst in der Hitze recht schwer löslich. Aus wässrigem Methylalkohol scheint der Zucker mit einem Molekül Wasser zu krystallisieren. Sie dreht nach rechts.

Eine Lösung, welche 1.7317 g Zucker in 16.0233 g Wasser enthält und das spec. Gewicht $d_4^{20} = 1.0397$ besass, drehte im 2 Decimeter-Rohr 10 Minuten nach der Auflösung 17.25° nach Rechts. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = + 85.05.$$

Die Lösung zeigte Polyrotation. Beim Stehen nahm das Drehungsvermögen ab, blieb aber nach 24 Stunden constant und gab dann $[\alpha]_D^{20} = + 68.64$.

In 10procentiger wässriger Lösung mit frischer Bierhefe zusammengebracht, zeigt die Heptose bei 30° im Laufe von 24 Stunden keine deutliche Gährung.

Sie giebt alle gewöhnlichen Reactionen der Zuckerarten und wird ebenso wie die d. Mannose durch basisch essigsäures Blei aus der wässerigen Lösung gefällt. Charakteristisch ist das schon erwähnte Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, welches sich in kaltem Wasser sehr schwer löst. Aus heissem Wasser krystallisirt es in sehr feinen farblosen Nadeln, welche beim raschen Erhitzen von 197—200° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.2266 g Substanz gaben 0.1378 g Wasser und 0.4334 g Kohlensäure.
 II. 0.1888 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
C	52.00	52.16 pCt.
H	6.66	6.75 »
N	9.33	9.43 »

Von dem schwer löslichen Phenylhydrazon der d- und l-Mannose unterscheidet sich diese Verbindung nicht allein durch die Zusammensetzung und die Krystallform sondern auch durch das optische Verhalten¹⁾, wie folgender Versuch zeigt. 0.1 g des Hydrazons wurde in 1 ccm rauchender Salzsäure rasch gelöst und sofort mit 5 ccm Wasser verdünnt. Diese Lösung, sofort geprüft, zeigte im 1 Decimeter-Rohr keine wahrnehmende Drehung; dagegen betrug nach $\frac{3}{4}$ Stunden die Drehung 0.45° nach rechts, offenbar weil inzwischen die Spaltung des Hydrazons in Zucker und Phenylhydrazin vor sich gegangen war.

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 344.

d. Mannoheptosazon, $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$. Löst man das Hydrason in heissem Wasser, fügt essigsames Phenylhydrazin zu und erhitzt auf dem Wasserbade, so beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Die Reaction ist nach 2 Stunden fast beendet. Das Osazon ist in Wasser und Aether nahezu unlöslich und selbst in heissem Alkohol recht schwer löslich. Es krystallisirt daraus in sehr feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 200^0 unter Zersetzung schmelzen und die Formel $C_{19}H_{24}N_4O_5$ haben.

I. 0.2705 g Substanz gaben 0.5815 g Kohlensäure und 0.1545 g Wasser.

II. 0.1956 g Substanz gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 14^0 C. und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_4O_5$	Gefunden
C	58.76	58.63 pCt.
H	6.19	6.34 »
N	14.43	14.57 »

Eine Lösung von 0.101 g Osazon in 12 g Eisessig drehte in 1 Decimeter-Rohr 0.24^0 nach rechts.

Synthese des Perseïts.

Der Perseït, welcher früher für ein Isomeres des Mannits gehalten wurde, ist vor Kurzem durch eine sehr gründliche Untersuchung des Hrn. Maquenne ¹⁾ als ein siebenwerthiger Alkohol von der Formel $C_7H_{16}O_7$ charakterisirt worden. Dieses Resultat wird bestätigt durch die Beobachtung, dass der aus Mannoheptose entstehende Heptit mit dem Perseït identisch ist. Die Reduction der Mannoheptose durch Natriumamalgam verläuft in ähnlicher Art, wie bei der Mannose oder dem Traubenzucker.

Sie erfordert ziemlich lange Einwirkung des Amalgams und liefert nur dann gute Resultate, wenn man die Reaction durch fortwährendes Schütteln beschleunigt und das Alkali öfters durch Schwefelsäure abstumpft.

4 g Heptose wurden in 40 ccm Wasser gelöst und bei Zimmer-temperatur mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam heftig geschüttelt und öfters mit Schwefelsäure neutralisirt. Nachdem im Laufe von 12 Stunden 50 g Amalgam verbraucht waren, reducirte die Flüssigkeit alkalische Kupferlösung kaum mehr.

Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde nun mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade verdampft und dann in viel kochenden absoluten Alkohol eingegossen. Die ausfallenden Natronsalze müssen nochmals in wenig

¹⁾ Annal. de chim. et phys. [6], 19, 1.

Wasser gelöst und wiederum in Alkohol eingetragen werden. Die alkoholische Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

Das Product wurde erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. des Zuckers. Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.2092 g Substanz gaben 0.3035 g Kohlensäure und 0.1454 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{16}O_7$	Gefunden
C	39.62	39.56 pCt.
H	7.55	7.72 »

Zum Vergleich mit dem natürlichen Perseit stand uns glücklicher Weise ein Präparat des Hrn. Maquenne zur Verfügung, welches wir durch Vermittelung des Hrn. Dr. Schuchardt erhielten. Beide Substanzen zeigten vollkommene Uebereinstimmung, wie aus der folgenden Uebersicht hervorgeht.

	Synthetischer	Natürlicher Perseit
Schmelzpunkt (corr.)	188°	188°
Schmelzpunkt der Heptacetylverbindung (uncorr.)	119°	119° (Maquenne) ¹⁾
100 Theile wässeriger Lösung bei 14° gesättigt enthielten	6.39 Theile	6.26 Theile ²⁾
0.4 g in 5 ccm gesättigter Boraxlösung gelöst drehte im 1 Decimeter-Rohr im Mittel	+ 0.38°	+ 0.39°

Umgekehrt kann der Perseit durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in Mannoheptose verwandelt werden. Erhitzt man 5 g Perseit mit 50 ccm Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1.14) auf 45°, so beginnt nach einigen Stunden die Entwicklung von salpetriger Säure. Nach 6 Stunden wurde die Flüssigkeit, welche jetzt Fehling'sche Lösung stark reducirte, abgekühlt, mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und nach dem Wegkochen der Kohlensäure in der Kälte mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt.

Nach einiger Zeit begann die Krystallisation des Hydrazons. Die Menge desselben betrug nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether 1 g. Das rothgefärbte Product wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt sowie das optische Verhalten des oben beschriebenen d. Mannoheptosephenylhydrazons.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Zahl stimmt fast genau überein mit der Angabe von Muntz und Marcano (Annal. chim. phys. [6], 3, 282) welche bei derselben Temperatur 6.3 fanden; sie differirt dagegen von der kürzlich durch Maquenne (loc. cit.) ermittelten Zahl 5.08 bei 18°.

Durch die Synthese ist die Constitution des Perseïts und seine Beziehung zum Mannit vollends festgestellt. Da er ferner leicht in die Mannoheptose übergeht, so darf man hoffen, auch der letzteren im Pflanzenreiche zu begegnen. Für die Gewinnung des Perseïts ist die alte Methode ungleich bequemer; dagegen wird die Mannoheptose am besten auf synthetischem Wege dargestellt.

d. Mannoctonsäure.

Für die Bereitung der Säure kann man die krystallisirte rohe Heptose benützen. 30 g des Zuckers werden bei Zimmertemperatur in 150 g Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Blausäure versetzt und noch ein Tropfen Ammoniak zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich nach einigen Tagen gelb und schliesslich braun, wobei häufig ein Theil des Säureamids krystallinisch ausfällt. Nach 6 Tagen war der grösste Theil der Blausäure verschwunden; jetzt wurde die Lösung sammt dem Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem Baryt bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gekocht, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, mit etwas Thierkohle grösstentheils entfärbt und das Filtrat auf etwa 300 ccm eingedampft. Beim völligen Verdampfen bleibt ein Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und da auch die gewöhnlichen Salze der Säure keine besonders schönen Eigenschaften besitzen, so ist es am besten, dieselbe zur Reinigung in das Phenylhydrazid zu verwandeln. Zu dem Zwecke wurde die oben erwähnte etwa 10 procentige wässrige Lösung der Säure mit 30 g Phenylhydrazin und etwas Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Krystallisation des Hydrazids beginnt schon nach kurzer Zeit in der Wärme. Nach zwei Stunden wird die Lösung abgekühlt, das Hydrazid abfiltrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dasselbe bildet feine farblose, meist sternförmig gruppirte Nadeln. Die Ausbeute betrug 28 g. Das Hydrazid schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 243° unter lebhafter Gasentwicklung und hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}O_8 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

I. 0.1198 g Substanz gaben 0.2129 g Kohlensäure und 0.0721 g Wasser.

II. 0.1941 g Substanz gaben 14.0 ccm Stickstoff bei 15° und 759 mm.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_8$	Gefunden
C 48.55	48.47 pCt.
H 6.36	6.69 »
N 8.09	8.43 »

Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und in kaltem Wasser wie in Alkohol fast unlöslich.

Zur Umwandlung in die Säure kocht man 1 Theil des Hydrazids mit einer Lösung von 3 Theilen krystallisirtem Barythydrat in

30 Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde, entfernt nach dem Abkühlen das Phenylhydrazin durch 6—8 maliges Ausäthern, verjagt den gelösten Aether durch Erwärmen, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure, entfärbt in der Wärme mit Thierkohle und verdampft das farblose Filtrat zum Syrup. Mit Alkohol übergossen erstarrt derselbe nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystalle sind das Lacton der Mannoctonsäure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird dasselbe leicht rein erhalten. 30 g Heptose gaben bei diesem Verfahren 19 g reines Mannoctonsäurelacton. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

0.3675 g Substanz gaben 0.1970 g Wasser und 0.5428 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_8$	Gefunden
C	40.33	40.28 pCt.
H	5.88	5.95 »

Das Lacton schmeckt süß, reagirt neutral, und schmilzt nicht ganz constant von $167 - 170^{\circ}$ ohne Zersetzung. In Wasser ist es sehr leicht löslich und diese Lösung nimmt beim längeren Stehen eine schwach saure Reaction an. In heissem Alkohol ist es verhältnissmässig leicht löslich. Gerade wie das Lacton der Heptonsäure dreht es das polarisirte Licht nach links.

Eine Lösung, welche 1.5010 Lacton in 13.7323 g Wasser enthielt und das specifische Gewicht $d_4^{20} = 1.0394$ besass, drehte im 1 Decimeterrohr 4.46° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -43.58^{\circ}.$$

d. Mannoctose.

Für die Darstellung und Isolirung des Zuckers dient genau dasselbe Verfahren wie bei der Heptose; nur empfiehlt es sich hier, die Menge des Natriumamalgams etwas zu vermehren. Wir verwandten auf 1 Theil Lacton 16 Theile $2\frac{1}{2}$ procentiges Amalgam. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt die Octose als farbloser Syrup, welcher bisher nicht erstarrte. Auch der aus dem reinen Hydrazon regenerirte Zucker zeigte keine Neigung zum Krystallisiren.

Die Octose ist in Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol recht schwer löslich. Sie schmeckt rein süß. Durch Bierhefe wird sie nicht in Gährung versetzt. Sie dreht das polarisirte Licht nur schwach nach links.

Das specifische Drehungsvermögen, für deren Bestimmung wir den scharf getrockneten aus dem Hydrazon gewonnenen Syrup benutzten, beträgt ungefähr

$$[\alpha]_D^{20} = -3.3^{\circ},$$

wir bemerken jedoch ausdrücklich, dass diese Zahl nicht genau ist und nur zur vorläufigen Orientirung dienen soll.

Glücklicher Weise ist der Zucker durch das schöne Hydrazon und Osazon charakterisirt.

Das erstere fällt aus der kalten wässrigen Lösung der Octose auf Zusatz von essigsauerm Phenylhydrazin in sehr feinen farblosen Nadeln aus; es ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, kann aber trotzdem daraus krystallisirt werden. Es schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 212° unter Gasentwicklung und hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$.

I. 0.2647 g Substanz gaben 0.4950 g Kohlensäure und 0.1643 g Wasser.

II. 0.1743 g Substanz gaben 12.95 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm.

	Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_7$	Gefunden
C	50.91	51.00 pCt.
H	6.66	6.87 »
N	8.48	8.54 »

In wässriger Lösung mit überschüssigem Hydrazin erwärmt, verwandelt sich das Hydrazon in das Osazon. Selbstverständlich kann das letztere auch direct aus dem Zucker dargestellt werden.

Versetzt man die sehr verdünnte, etwa 1 procentige wässrige Lösung der Octose mit einem Ueberschuss von essigsauerm Phenylhydrazin, so fällt zunächst in der Kälte das Hydrazon heraus, aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht es wieder in Lösung und nach 15—20 Minuten beginnt die Ausscheidung des Osazons in feinen gelben Nadeln. Die Reaction ist nach 2 Stunden nahezu beendet. Das Osazon ist in heissem Wasser und selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich. Es wurde deshalb für die Analyse mit Wasser und Alkohol ausgekocht und bei 100° getrocknet. Nach der Stickstoffbestimmung besitzt es die normale Zusammensetzung $C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

0.0997 g Substanz gaben 12.25 ccm Stickstoff bei 21° und 739 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_6$	Gefunden
N	13.40	13.59 pCt.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen erst gegen 223° unter Gasentwicklung.

d. Mannoctit.

Die Reduction des Zuckers zum achtwerthigen Alkohol wurde in der gleichen Art wie bei der Heptose ausgeführt. Sie erfordert aber hier mehr Amalgam und längere Einwirkung. Für 2 g Octose waren 90 g $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam und 18 stündiges heftiges Schütteln nothwendig. Der Octit wurde von dem Natronsalz durch Alkohol (von 80 pCt.) getrennt und blieb beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup zurück, erstarrte aber im Verlaufe von 24 Stunden fast vollständig zu einer weissen krystallinischen Masse. Das Product ist auffallender Weise selbst in heissem Wasser ziemlich

schwer löslich und kann deshalb sehr leicht gereinigt werden. Das rohe Product wurde zunächst mit kaltem Wasser angerührt, filtrirt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es fällt beim Erkalten in farblosen Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop als kleine viereckige Tafeln erscheinen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

0.1601 g Substanz gaben 0.2331 g Kohlensäure und 0.1111 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{18}O_8$	Gefunden
C	39.67	39.70 pCt.
H	7.44	7.71 »

Der Mannocit erweicht bei 250° und schmilzt vollständig bei 258° (corr.). In kleiner Menge weiter erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne Kohle zu hinterlassen.

Durch den hohen Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in Wasser ist der Octit von allen bisher bekannten mehrwerthigen Alkoholen leicht zu unterscheiden. Wenn das Product im Pflanzenreiche überhaupt vorkommt, so wird seine Auffindung bei den schönen Eigenschaften keine besondere Schwierigkeit bieten.

d. Mannonononsäure.

Eine 10procentige wässrige Lösung der Mannoctose, welche mit der berechneten Menge Blausäure und einer Spur Ammoniak versetzt ist, färbt sich bei Zimmertemperatur schon nach 12 Stunden gelb. Nach etwa 24 Stunden beginnt die Abscheidung von Säureamid und nach 3 Tagen ist die Reaction beendet. Die Masse wurde jetzt in der früher beschriebenen Weise auf das Phenylhydrazid der Nononsäure verarbeitet. Die Ausbeute ist auch hier recht befriedigend; denn 20 g rohe Octose lieferten 17 g reines Hydrazid.

Das letztere ist selbst in heissem Wasser so schwer löslich, dass man es besser aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet farblose kleine Nadeln, welche erst gegen 254° unter Zersetzung schmelzen und die Formel $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$ haben.

I. 0.2137 g Substanz gaben 0.3744 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.

II. 0.1787 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_9$	Gefunden
C	47.87	47.78 pCt.
H	6.38	6.52 »
N	7.44	7.51 »

Für die Umwandlung des Hydrazids in die Nononsäure gilt gleichfalls das bei der Octonsäure beschriebene Verfahren. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung geht die Säure fast vollständig in das Lacton über. Das letztere bleibt zunächst als Syrup zurück, erstarrt aber beim Uebergiessen mit Alkohol schon nach einigen Stunden. In heissem

Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind und bei 175—177° schmelzen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

0.1837 g Substanz gaben 0.2707 g Kohlensäure und 0.1001 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{16}O_9$	Gefunden
C 40.30	40.19 pCt.
H 5.97	6.05 »

Das Mannonononsäurelacton schmeckt süß, reagirt neutral und ist in Wasser leicht löslich. Es dreht gerade so wie die Lactone der Octonsäure und Heptonsäure nach links.

2.5005 g Lacton wurden in Wasser von 20° gelöst und die Flüssigkeit genau auf 25 ccm gebracht. Diese Lösung drehte im 2 Decimeter-Rohr 8.20° nach links. Daraus berechnet sich die spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -41.0^\circ.$$

d. Mannononose, $C_9H_{18}O_9$.

Die Bereitung des Zuckers bietet keine Schwierigkeiten, wenn man der für die Octose gegebenen Vorschrift folgt. Er bleibt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup, erstarrt aber nach dem Uebergiessen mit absolutem Alkohol nach etwa 12 Stunden zu einer weissen krystallinischen Masse. Aus heissem 96 procentigem Alkohol lässt er sich umkrystallisiren und bildet dann kleine kugelförmige Aggregate. Ganz frei von Asche haben wir das Product bisher nicht erhalten. Für die Reinigung durch das schön krystallisierende Hydrazon reichte unser Material nicht aus. Aus diesem Grunde konnte der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen nur approximativ bestimmt werden. Der erstere liegt ungefähr bei 130° und die spezifische Drehung beträgt direct nach dem Auflösen etwa 50° nach rechts. Die Zusammensetzung wurde durch das schöne Hydrazon $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ festgestellt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es bildet feine weisse Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 223° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen.

I. 0.2050 g Substanz gaben 0.3751 g Kohlensäure und 0.1241 g Wasser.

II. 0.2113 g Substanz gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm.

Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_8$	Gefunden
C 50.00	49.90 pCt.
H 6.66	6.72 »
N 7.77	7.80 »

Das Osazon wird in bekannter Weise dargestellt und bildet schöne gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und gegen 217° unter Zersetzung schmelzen.

Gährung der Mannononose. Die Nonose gahrt ebenso leicht wie die Mannose oder der Traubenzucker. Versetzt man ihre 10procentige wässrige Lösung mit frischer Bierhefe, so beginnt bei 30° schon nach 15 Minuten die Entwicklung von Kohlensäure. Nach 24 Stunden war der grosserere Theil des Zuckers verschwunden. Höchst wahrscheinlich erleidet derselbe die gewohliche Alkoholgahrung; denn die vergohrene Flüssigkeit besass einen alkoholischen Geruch und lieferte ein Destillat, welches sehr stark die Jodoformreaction zeigte. Leider konnten wir für den Versuch nur $\frac{1}{2}$ g Zucker verwenden und deshalb den Alkohol nicht durch eine schärfere Probe nachweisen. Die Gahrfahigkeit der Nonose erscheint um so interessanter, als diese Eigenschaft der Mannoheptose oder Mannoctose und ebenso den bisher bekannten Pentosen (Arabinose und Xylose) fehlt. Dagegen finden wir dieselbe bei den meisten Hexosen und ebenso bei der Glycerose. Die Hefe bevorzugt also offenbar diejenigen Zuckerarten, deren Kohlenstoffgehalt der Zahl drei oder einem Multiplum derselben entspricht.

Die Mannononose ist dem Traubenzucker so ähnlich, dass sie leicht damit verwechselt werden kann. Sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung, ungefähr das gleiche Drehungsvermögen, einen ähnlichen Schmelzpunkt und ist gahrungsfahig. Hätte man dieselbe im Pflanzenreiche gefunden, bevor die Hydrazinprobe bekannt war, so wäre sie gewiss als Traubenzucker angesehen worden. Das Vorkommen der Nonose in der Pflanze könnte nicht überraschen, denn dass die letztere mit dem Glycerinaldehyd arbeitet, ist mehr als wahrscheinlich und wenn der letztere so leicht sich zu einer Hexose condensirt, so erscheint es gewiss möglich, dass unter anderen Bedingungen auch drei Moleküle desselben zur Nonose zusammentreten.

Man ersieht aus dieser Bemerkung von Neuem, wie nothwendig es ist, die natürlichen Zuckerarten durch das Phenylhydrazin zu prüfen. Bei richtiger Anwendung dieser Reaction kann die Nonose nicht übersehen werden.

Die vorliegenden Resultate beweisen, dass der Aufbau der complicirteren Zuckerarten nunmehr fast ebenso leicht wie die Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Säuren bewerkstelligt werden kann. Je höher man in der Reihe aufsteigt, um so schöner werden die Eigenschaften der Producte, und der Verlauf der Reactionen bleibt derselbe wie bei den niedrigen Gliedern. Nur der Mangel an Material hat uns verhindert, von der Nonose bis zur Decose und Undecose fortzuschreiten. Sobald einer der höheren Zucker in der Natur gefunden wird, kann die Synthese von Neuem beginnen.

Beachtenswerth ist das optische Verhalten der neuen Producte. Scheinbar in regelloser Weise wechselt das Drehungsvermögen von rechts nach links und umgekehrt, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

d. Mannose-Reihe	Specifiche Drehung
Hexonsäurelacton ¹⁾ . . .	+ 53.81 ^o
Hexose ²⁾	+ 12.96 ^o
Heptonsäurelacton	- 74.23 ^o
Heptose	+ 85.05 ^o
Octonsäurelacton	- 43.58 ^o
Octose	- 3.3 ^o (approximativ)
Nononsäurelacton	- 41.0 ^o
Nonose	+ 50.0 ^o (approximativ).

Welche Einflüsse hier maassgebend sind, lässt sich zur Zeit noch kaum vermuthen.

Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass man aus der l. Mannose durch Synthese alle optischen Antipoden der letzten 6 Producte erhalten wird.

348. Arnold Reissert: Ueber die Schmelzpunkte organischer Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zum Theil ausserordentlich von einander abweichenden Angaben über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen, welche oft die Erkennung der Identität von auf verschiedenen Wegen dargestellten Körpern wesentlich erschweren, liessen es wünschenswerth erscheinen, eine Methode aufzusuchen, welche diese Schwankungen zu beseitigen oder doch zu verringern geeignet wäre. Die Arbeit, welche Landolt³⁾ im vorigen Jahre über diesen Gegenstand veröffentlicht hat, liess allerdings voraussehen, dass sich der genannten Aufgabe erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Landolt fand, dass nicht nur die verschiedenen Bestimmungsmethoden verschiedene Werthe

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3222.

²⁾ Diese Berichte XXII, 368.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 4, 349.