

#### 420. Emil Fischer: Notizen über einige Säuren der Zuckergruppe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August.)

##### Lacton der d. Gluconsäure.

Dass der farblose Syrup, welcher beim Abdampfen einer wässrigen Lösung von Gluconsäure zurückbleibt, ein Gemisch von Säure und Lacton ist, haben Kiliari und Kleemann<sup>1)</sup> durch Titration festgestellt; sie machen ferner darauf aufmerksam, dass die von Habermann beobachtete krystallisirte Gluconsäure wahrscheinlich das Lacton gewesen sei. Ich habe das letztere isolirt, um es optisch mit dem Lacton der d. Mannonsäure zu vergleichen. Verdampft man die wässrige Lösung von reiner Gluconsäure, welche aus dem Kalksalz durch genaue Ausfällung mit Oxalsäure erhalten wird, zum Syrup und erhitzt den letzteren noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, um die Lactonbildung möglichst weit zu führen, so scheidet das Product beim Aufbewahren über Schwefelsäure nach 8—14 Tagen sehr feine, nadelförmige Krystalle ab, welche mit der Mutterlauge schliesslich ein salbenartiges Gemisch bilden; wird das letztere auf porösen Thon aufgestrichen, so sickert, allerdings sehr langsam, die Mutterlauge ab und es bleibt schliesslich eine farblose, halb feste, klebrige Masse zurück; dieselbe wird in sehr wenig warmem Wasser gelöst; nach dem Erkalten beginnt schon nach einigen Stunden die Krystallisation. Die Krystalle lassen sich jetzt auf der Pumpe absaugen und zwischen Fliesspapier pressen. Das Product wurde zum zweiten Male aus sehr wenig warmem Wasser umkrystallisirt, filtrirt und durch Anreiben mit kaltem Alkohol möglichst von der Mutterlauge befreit. Das Lacton besitzt jetzt einen süssen Geschmack, zeigt aber noch immer eine ganz schwach saure Reaction. Die Analyse führt zu der Formel  $C_6H_{10}O_6$ .

0.1935 g Substanz gaben 0.1037 g Wasser und 0.2857 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	40.44	40.27 pCt.
H	5.61	5.95 »

Das Product schmilzt nicht ganz constant zwischen 130 und 135° und ist zum Unterschied von dem Mannonsäurelacton in heissem Alkohol recht leicht löslich. Es krystallisirt aus dieser Lösung erst wieder beim vollständigen Verdunsten. Es dreht nach rechts und zwar stärker als das d. Mannonsäurelacton.

0.543 g wurden in 6.5305 g Wasser gelöst. Diese Lösung hatte bei 20° das specifische Gewicht 1.032 und drehte im 1 Decimeter-Rohr 5.4° nach rechts.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1299.

Daraus berechnet sich die spezifische Drehung  $(\alpha)_D = + 68.2^\circ$ ; die Zahl ist mit einem kleinen Fehler behaftet, weil das Präparat noch ganz schwach sauer reagirte und mithin eine Spur freier Säure enthielt.

Nach 24 Stunden war die Drehung von  $5.4$  auf  $5.08^\circ$  zurückgegangen und die Lösung reagirte jetzt ziemlich stark sauer, offenbar weil ein Theil des Lactons inzwischen in die Säure zurückverwandelt war.

Ueber das Drehungsvermögen der Gluconsäure liegt eine Angabe von Herzfeld<sup>1)</sup> vor. Derselbe zerlegte gluconsauren Kalk mit Schwefelsäure und fand dann nach 24 Stunden für das Drehungsvermögen der Lösung einen Werth, aus welchem die spezifische Drehung der freien Säure  $(\alpha)_D = + 5.8^\circ$  berechnet wurde. Diese Zahl ist jedenfalls unrichtig, denn die Lösung enthielt neben der Säure schon Lacton, dessen Drehungsvermögen nach der obigen Bestimmung sehr stark ist. Die freie d. Gluconsäure scheint vielmehr ganz schwach nach links zu drehen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Eine Lösung von  $1$  g gluconsaurem Kalk in  $8$  ccm Wasser wurde gut gekühlt, dann mit  $2$  ccm  $20$  procentiger Salzsäure versetzt und sofort im  $1$  dm Rohr geprüft. Von der Mischung bis zur ersten Ablesung war eine Minute verstrichen. Die Flüssigkeit zeigte eine ganz schwache Linksdrehung von etwa  $0.1^\circ$ . Schon nach zwei Minuten war dieselbe in eine Rechtsdrehung von  $0.1^\circ$  umgeschlagen. Nach einer halben Stunde betrug die Rechtsdrehung schon  $0.6^\circ$ , nach  $2$  Stunden  $0.9^\circ$  und nach  $24$  Stunden  $1^\circ$ .

Die Säure geht offenbar schon bei niederer Temperatur zum Theil in das Lacton über.

Auf die gleiche Erscheinung habe ich früher schon bei der d. Mannonsäure hingewiesen, wo die Lactonbildung sich ebenfalls durch die Aenderung der spezifischen Drehung sehr leicht verfolgen lässt, aber viel rascher und weiter geht.

Umgekehrt verändern auch manche Lactone dieser Gruppe ihr Drehungsvermögen, wenn sie in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, weil sie theilweise in die Säure verwandelt werden, und ich glaube, dass auf dieselbe Art die sogenannte Birotation der Zuckerarten zu erklären ist; sie nehmen beim längeren Stehen in wässriger Lösung Wasser auf und die wasserhaltigen Verbindungen besitzen dann ein anderes Drehungsvermögen als die wasserfreien. Alle Beobachtungen sprechen zum Beispiel dafür, dass der wasserfreie Traubenzucker sich in Wasser zunächst als  $C_6H_{12}O_6$  löst und dann allmählich in den siebenwerthigen Alkohol  $C_6H_{14}O_7$  übergeht. Mit der Beendigung dieses Processes wird das Drehungsvermögen erst constant.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 345.

## I. Mannonsaurer Kalk.

Für die beiden Gluconsäuren sind die Kalksalze charakteristisch. Zum Vergleiche war es wünschenswerth, die entsprechenden Verbindungen der Mannonsäuren kennen zu lernen. Das Salz der d. Mannonsäure ist bereits früher <sup>1)</sup> beschrieben, während die Kalkverbindung der l. Mannonsäure von Kiliani nur als amorphe Masse <sup>2)</sup> gewonnen wurde.

Mit einiger Mühe ist es mir gelungen, dasselbe ebenfalls zu krystallisiren. Man kocht die wässrige Lösung des reinen l. Mannonsäurelactons eine halbe Stunde mit reinem Calciumcarbonat, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen und fügt soviel Alkohol zu, dass in der Hitze alles gelöst bleibt. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Syrup ab, welcher beim längeren Stehen und öfteren Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Hat man einmal eine kleine Probe der krystallisirten Verbindung, so braucht man dieselbe nur in die concentrirte, wässrige Lösung des Salzes einzutragen, um dieselbe zum Krystallisiren zu bringen. Das Salz bildet feine, glänzende, meist kugelförmig verwachsene Nadeln; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem Wasser dagegen leicht löslich und enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° nicht entweichen.

0.4487 g gaben 0.1296 g CaSO<sub>4</sub>.

0.2020 g gaben 0.1082 g Wasser und 0.2223 g Kohlensäure.

Ber. für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 3H <sub>2</sub> O		Gefunden
C	29.75	30.01 pCt.
H	5.79	5.95 »
Ca	8.27	8.49 »

## Arabonsäurephenylhydrazid.

Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Lösung der freien Arabonsäure oder des Lactons oder des Kalksalzes mit der gleichen Menge Phenylhydrazin und 50 procentiger Essigsäure 1½ Stunden auf dem Wasserbade, so fällt beim Erkalten das Hydrazid als gelbgefärbte Krystallmasse aus, welche filtrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet das Hydrazid farblose, glänzende Blättchen, welche beim raschen Erhitzen gegen 215° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> haben.

0.3314 g gaben bei 18° und 747 mm 32.0 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10.94	10.96 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3222.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3035.

## Xylosecarbonsäure.

Nach den neueren Untersuchungen von Tollens und Wheeler<sup>1)</sup> gehört die Xylose zu den Pentosen. Man durfte deshalb erwarten, durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der Carbonsäure entweder eine der bekannten Hexosen oder ein Isomeres derselben zu gewinnen.

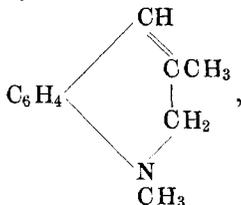
Im Einverständniss mit Hrn. Tollens habe ich Hrn. Rudolf Stahel veranlasst, diesen Versuch auszuführen. Die Vereinigung des Zuckers mit der Blausäure gelingt unter den gleichen Bedingungen, wie bei den gewöhnlichen Zuckerarten und die Xylosecarbonsäure ist durch das basische Barytsalz gekennzeichnet. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren und hat die Zusammensetzung  $C_6H_{11}O_7 \cdot Ba \cdot OH$ . Wird dasselbe genau mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung verdampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher ein Gemisch von Säure und Lacton ist. Aus diesem Producte entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam ein Zucker, dessen Osazon in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und von den bisher bekannten Hexosazonen verschieden ist.

#### 421. Emil Fischer und Jacob Meyer: Methylierung der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August.)

Wie früher gezeigt wurde, werden die verschiedenen Indole durch Einwirkung von Jodalkylen in Basen verwandelt, welche nach ihrem ganzen Charakter der Chinolinreihe anzugehören scheinen<sup>2)</sup>. Am ausführlichsten wurde die Wechselwirkung von Methylketol und Jodmethyl untersucht. Die dabei resultirende Base erhielt die Formel  $C_{11}H_{13}N$ , welche mit den Analysen gut übereinstimmte, und wurde dementsprechend als ein Dimethyldihydrochinolin,



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 348.