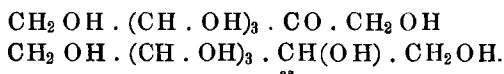


604. Emil Fischer: Reduction des Fructzuckers.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Bei der Reduction des Fructzuckers zum sechswerthigen Alkohol wird der Kohlenstoff des Carbonyls asymmetrisch, wie folgende Formeln zeigen:



Nach der Theorie kann man also bei diesem Vorgange die Entstehung von zwei stereoisomeren Producten erwarten. Die letzteren könnten sich ferner zu einem dritten Producte vereinigen, welches in Bezug auf jenes eine Kohlenstoffatom als die Combination der rechten und linken Form zu betrachten wäre. Dieser Fall tritt bekanntlich bei einfacheren Ketonen ein; als Beispiel sei die Verwandlung der Brenztraubensäure in inactive Milchsäure angeführt.

Da nun bei der Reduction des Fructzuckers früher nur Mannit erhalten worden war, so lag es nahe, den letzteren in Bezug auf das eine Kohlenstoffatom als ein Analogon der spaltbaren inactiven Verbindungen zu betrachten. Dasselbe müsste dann auch für die Mannose, Mannonsäure und deren optische Isomere gelten. Dieser Schluss wurde aber hinfällig durch die Beobachtung, dass bei der Anlagerung von Blausäure an die Arabinose neben l. Mannonsäure zugleich die stereoisomere l. Gluconsäure entsteht¹⁾. Ich kam dadurch zu der Annahme, dass Mannon- und Gluconsäure, sowie ferner die zugehörigen Zucker und Alkohole in Bezug auf jenes eine asymmetrische Kohlenstoffatom als rechte und linke Form zu betrachten sind²⁾.

Wenn dem wirklich so ist, so darf man erwarten, dass bei der Reduction des Fructzuckers neben Mannit noch ein zweiter stereoisomerer Alkohol entsteht und das müsste der Sorbit sein, welcher nach den neueren Beobachtungen von Meunier³⁾ sowie von Vincent und Delachanal⁴⁾ dem Traubenzucker entspricht.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Für denselben wurde Fructzucker verwandt, welcher nach der neuesten ausgezeichneten Vorschrift von Wohl⁵⁾ aus Inulin dargestellt und grossentheils krystallisirt war. Eine 10 procentige und durch Eis

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2611.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2623.

³⁾ Compt. rend. 111, 49.

⁴⁾ Compt. rend. 111, 51.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 2084.

gekühlte wässrige Lösung des Zuckers wurde unter fortwährendem Schütteln mit Natriumamalgam (von $2\frac{1}{2}$ pCt.) versetzt und durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure während der ersten Hälfte der Operation schwach sauer und später ganz schwach alkalisch gehalten. Als auf 20 g des Zuckers 400 g Amalgam im Laufe von zwei Stunden verbraucht waren, hatte die Flüssigkeit ihr Reductionsvermögen grösstentheils verloren; dann geht die Reaction sehr langsam von Statten und selbst nach weiterem vierstündigen Schütteln und nochmaligem Zusatz von 300 g Amalgam reducirte die Lösung noch ganz schwach die Febling'sche Flüssigkeit. Die Operation wurde jetzt unterbrochen und die mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat erfolgte und dann in die achtfache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen, beim Verdampfen der von den Natronsalzen getrennten alkoholischen Mutterlauge schied sich der Mannit krystallinisch ab. Die Masse wurde mit Alkohol von 90 pCt. aufgenommen, vom ungelösten Mannit filtrirt und die Mutterlauge verdampft; dabei blieb ein farbloser Syrup, welcher nach mehreren Tagen theilweise krystallisirte. Da aber das Product noch etwas Mannit enthielt und dessen Entfernung durch Krystallisation recht schwierig ist, so wurde der Sorbit nach dem Verfahren von Meunier ¹⁾ in die Benzaldehydverbindung verwandelt. Zu dem Zwecke wurde der Syrup mit der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und Benzaldehyd geschüttelt; nach einiger Zeit begann die Abscheidung einer weissen Masse, welche nach 24 Stunden filtrirt und zur Entfernung des überschüssigen Bittermandelöls sorgfältig mit Wasser und später mit Aether gewaschen wurde. Das Product zeigte die grösste Aehnlichkeit mit einem Präparate, welcher aus reinem Sorbit nach demselben Verfahren hergestellt war. Aber es besass ebensovienig wie die Controlprobe einen constanten Schmelzpunkt. Da es auch sehr schwierig ist, den Dibenzalylsorbit, welcher nach Meunier in einer krystallisirten und amorphen Form von verschiedenen Schmelzpunkten existirt, durch Krystallisation zu reinigen, so wurde das Product ebenfalls nach Meunier's Vorschrift durch Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure zerlegt. Entfernt man das abgeschiedene Bittermandelöl mit Aether, fällt die Schwefelsäure genau durch Barytwasser und verdampft dann die wässrige Lösung, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher nach dem Uebergiessen mit wenig Alkohol von 90 pCt. in der Kälte nach kurzer Zeit vollständig erstarrt. Die filtrirte und abgepresste Masse wurde in heissem, 90 procentigem Alkohol gelöst.

In der Kälte schied sich der Sorbit aus der concentrirten Lösung im Laufe von 12 Stunden in feinen, farblosen, zu Büscheln oder Warzen verwachsenen Nadeln ab. Diese Krystalle schmolzen zu gleicher

¹⁾ Compt. rend. 110, 579; vergl. auch 111, 52.

Zeit mit natürlichem Sorbit aus *Sorbus aucuparia*, welchen ich der Güte des Herrn Tollens verdanke, gegen 55°.

J. Boussingault¹⁾, der Entdecker des Sorbits, giebt an, dass die Krystalle beim Trocknen gegen 60° schmelzen; dieselben sind bekanntlich wasserhaltig und Boussingault ermittelte für ein an der Luft getrocknetes Präparat die Formel $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$; es scheint aber schwierig zu sein, die Krystalle von dieser Zusammensetzung zu erhalten; denn ein Präparat, welches fein gerieben 12 Stunden an der Luft gelegen hatte, enthielt beträchtlich mehr Wasser. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$
C	34.8	37.7 pCt.
H	8	7.9 »

Dasselbe Präparat wurde dann 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gab nun Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ ziemlich genau stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$
C	37.99	37.7 pCt.
H	8	7.9 »

Dasselbe schmolz gegen 75°, während Boussingault für das entsprechende Product den Schmelzpunkt gegen 100° fand. Man kann aber dieser Differenz keine grosse Bedeutung beilegen, da der Schmelzpunkt in keinem Falle scharf ist und mit dem Wassergehalt sehr variirt.

An Mannit wurden bei verschiedenen Versuchen 30—40 pCt. vom angewandten Zucker gewonnen und etwa 50 pCt. betrug die Menge des rohen, syrupförmigen Sorbits. Leider ist die Reinigung desselben durch die Bittermandelölverbindung mit erheblichem Verluste verbunden und es lässt sich deshalb die Ausbeute nicht genau bestimmen. Immerhin kann man auf diesem Wege etwa 15 pCt. vom angewandten Zucker an reinem, krystallisirtem Sorbit erhalten. Es scheint darnach, dass Mannit und Sorbit in annähernd gleicher Quantität entstehen. Da der Mannit durch Oxydation leicht in Fructose zurückverwandelt wird, so darf man das Gleiche beim Sorbit erwarten. In der That erhielten Vincent und Delachanal aus Sorbit mit Bromwasser einen Zucker, welcher mit Phenylhydrazin das gewöhnliche Glucosazon liefert. Ich habe den Versuch mit Brom und Soda ähnlich wie beim Mannit ausgeführt und kann die Bildung des Glucosazons bestätigen. In letzterem Falle entsteht eine erhebliche Menge von Fructose.

Die Reduction der Fructose ist die zweite Reaction, welche in der Zuckergruppe durch die Entstehung eines asymmetrischen Kohlen-

¹⁾ Ann. chim. phys., IV. sér., 26. vol., pag. 376.

stoffatoms zwei stereoisomere, nicht mit einander combinirbare Producte liefert. Die gleiche Erscheinung wird man unzweifelhaft hier noch öfter beobachten und höchstwahrscheinlich auch allgemein bei solchen Körpern wiederfinden, deren Molekül bereits asymmetrisch ist. Dahin gehört eine interessante Beobachtung von Wallach¹⁾. Derselbe erhielt aus dem Links-Limonennitrosochlorid durch Piperidin zwei isomere Nitrolamine, welche höchstwahrscheinlich dieselbe Structur, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Ebenso gewann er aus dem Rechts-Limonennitrosochlorid wiederum zwei isomere Nitrolamine, welche mit je einem der beiden vorigen Producte zu zwei inactiven Dipentenderivaten zusammentreten.

Offenbar kann man diese vier Nitrolamine in Parallele stellen mit den beiden Mannonsäuren und den beiden Gluconsäuren.

Noch mehr Beachtung verdient ein Versuch von Piutti²⁾; derselbe erhielt synthetisch bei derselben Reaction zwei optisch entgegengesetzte Asparagine, welche sich nicht mit einander verbinden.

Alle diese Beobachtungen beweisen, dass bei der Entstehung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Synthese stereoisomere Producte resultiren können; welche nicht combinirbar sind, sondern durch blosse Krystallisation getrennt werden. Und nach den Erfahrungen in der Zuckergruppe scheint es mir ferner, dass solche Isomere auch keineswegs immer in gleicher Quantität entstehen, dass vielmehr eine Lage die bevorzugte sein kann. Derartige Beispiele sollen später mitgetheilt werden.

Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Oscar Piloty unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

605. Emil Fischer: Synthese einer neuen Glucobiose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Der erste erfolgreiche Versuch, aus der Glucose complicirtere Kohlenhydrate zu bereiten, rührt von Musculus³⁾ her. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhielt er ein dextrinartiges Product von der Formel $C_{16}H_{10}O_5$, welches die Fehling'sche Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

²⁾ Gazzetta chimica XX, 402.

³⁾ Bull. soc. chim. 18, 66; ferner Musculus und A. Meyer, Compt. rend. 92, 528; vergl. auch Höning und Schubert, Monatsh. für Chem. 7, 455.