

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-Limonennitroschlorid durch Piperidin zwei isomere Nitrolamine, welche höchstwahrscheinlich dieselbe Structur, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Ebenso gewann er aus dem Rechts-Limonennitroschlorid 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.

nur sehr schwach reducirt, mit Bierhefe nicht gährt, aber durch verdünnte Schwefelsäure in Glucose zurückverwandelt wird.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangten Grimaux und Lefèvre¹⁾, als sie die Lösung des Zuckers in stark verdünnter Salzsäure im Vacuum abdampften. Ein anderes, weniger gut charakterisiertes Product erhielt Gautier²⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Glucose. Dasselbe soll die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ haben. Es reducirt ebenfalls die Kupferlösung nur schwach, gährt nicht mit Bierhefe und wurde bisher nicht in Traubenzucker zurückverwandelt. Ferner haben Schützenberger und Naudin³⁾ aus der Glucose durch Essigsäureanhydrid die sogenannte Octacetylsaccharose dargestellt, welche später von Francbimont⁴⁾ krystallisiert erhalten wurde. Aber der der Acetylverbindung zu Grunde liegende Zucker ist bisher ebenfalls zu wenig untersucht, um ein sicheres Urtheil über seine Constitution zu gestatten.

Endlich versuchten Grimaux und Lefèvre in dem Producte, welches aus Glucose und verdünnter Salzsäure entsteht, Maltose nachzuweisen und sie glauben auch, durch Phenylhydrazin neben Glucosazon das Maltosazon erhalten zu haben. Eine weitere Mittheilung über diese nur beiläufig erwähnte Beobachtung ist aber nicht erschienen. Bei einer Wiederholung des Versuches habe ich keine Maltose finden können.

Die Synthese complicirterer Kohlenhydrate aus der Glucose ist nach alledem ein noch wenig bebautes Arbeitsfeld und ich habe nicht gezögert, dasselbe in Angriff zu nehmen, weil die verbesserten Methoden andere und schärfere Resultate in Aussicht stellen.

Durch Einwirkung von starker wässriger Salzsäure ist es mir zunächst gelungen, eine neue Glucobiose zu gewinnen und in Form ihres Osazons zu isoliren. Die Eigenschaften des letzteren lassen keinen Zweifel darüber, dass der neue Zucker ebenso wie die Maltose constituirt ist. Aus diesem Grunde gebe ich ihm vorläufig den Namen Isomaltose.

I s o m a l t o s e.

100 g reine Glucose werden in 400 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 bei Zimmertemperatur gelöst und 15 Stunden lang zwischen 15 und 10° gehalten. Wird die jetzt nur schwach braun gefärbte Flüssigkeit mit 4 kg absolutem Alkohol versetzt, so fällt ein flockiger Niederschlag, welcher neben wenig Isomaltose hauptsächlich complicirtere

¹⁾ Compt. rend. 103, 146.

²⁾ Bull. soc. chim. 22, 145.

³⁾ Bull. soc. chim. 12, 204.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 1940; vergl. auch Demole, diese Berichte XII, 1935.

dextrinartige Producte enthält und deshalb durch Filtration entfernt wird. War die salzsaure Lösung unter 10° gehalten, so tritt diese Fällung nicht ein. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von viel Aether einen reichlichen, farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auf einem Faltenfilter gesammelt, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und schliesslich schnell abgepresst wird. Das Product zieht an der Luft rasch Wasser an, wird klebrig und zerfliesst schliesslich zu einem Syrup. Derselbe ist ein Gemenge von Traubenzucker, Isomaltose und anderen noch nicht näher untersuchten Substanzen. Löst man ihn in Wasser, neutralisirt die geringe Menge anhaftender Salzsäure mit Soda, vertreibt nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure den Alkohol und Aether durch Erwärmen und versetzt nun die abgekühlte Flüssigkeit mit frischer Bierhefe, so beginnt bei 30° sehr rasch eine lebhaft Gährung. Als dieselbe nach 18 Stunden beendet war, war der Traubenzucker verschwunden. Die Lösung reducirte aber noch stark Fehling'sche Flüssigkeit und enthielt nun neben Isomaltose complicirtere Kohlenhydrate, deren Untersuchung noch nicht geschlossen ist.

Zur Isolirung der Isomaltose wurde deshalb das Phenylhydrazin benutzt. Das aus 100 g Traubenzucker erhaltene Rohproduct, dessen Menge nach Entfernung der anhaftenden Mutterlauge 30—35 g betrug, wurde in ungefähr 150 g Wasser gelöst, dann die anhaftende Salzsäure durch wenig Soda neutralisirt, die Flüssigkeit mit 30 g Phenylhydrazin und 20 g 50procentiger Essigsäure versetzt und $1\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich zunächst Glucosazon ab (2—3 g) und aus der heiss filtrirten Lösung fällt beim Erkalten ein reichlicher gelber Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge das Isomaltosazons mit Glucosazon, welches durch das essigsäure Phenylhydrazin in der Wärme in Lösung gehalten war. Der flockige Niederschlag wird auf der Pumpe abgesogen und dann durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten möglichst von der anhaftenden Lauge befreit. Die Mutterlauge giebt beim weiteren $1\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade eine neue Menge von Glucosazon und beim Abkühlen eine zweite Krystallisation des oben erwähnten Gemenges. Das rohe, auf Thon von der Mutterlauge befreite Osazon wird nun mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht, wobei das Glucosazon zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten das Isomaltosazon als gelber, flockiger Niederschlag, welcher aus äusserst feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten, biegsamen Nadeln besteht. Derselbe wird auf der Pumpe filtrirt, mit Wasser und später mit Aether gewaschen. 100 g Traubenzucker gaben allerdings nur 2.5 g von diesem Producte. Aber die Menge der gebildeten Isomaltose ist jedenfalls sehr viel grösser, denn ein erheblicher Theil derselben bleibt beim Fällen der salzsauren Flüssigkeit mit Alkohol und Aether

in Lösung und ferner ist die Osazonbildung ein keineswegs glatter Process. So wurden bei früheren Versuchen aus reiner Maltose nur 30 pCt. ihres Osazons gewonnen.

Für die Analyse wurde das Isomaltosazon noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und das rein gelbe Product zunächst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dabei backt es zusammen und färbt sich rothbraun, genau so wie das fein krystallisirte Maltosazon. Beim Verreiben wird die Masse wieder rein gelb und behält auch diese Farbe beim einstündigen Trocknen bei 105°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$	Gefunden		
		I.	II.	
N	10.73	10.28	—	pCt.
C	55.33	54.65	54.55	»
H	6.16	6.37	6.33	»

Diese Zahlen sind zwar nicht ganz genau, aber sie lassen doch über die Zusammensetzung der Verbindung kaum einen Zweifel und die Formel des Osazons wird ausserdem bestätigt durch die später beschriebene Spaltung desselben. Das Isomaltosazon beginnt gegen 140° zu sintern und schmilzt zwischen 150 und 153°. Es zeigt auch in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit den isomeren Derivaten der Maltose und des Milchzuckers, welche zwar viel höher, aber ebenfalls nicht scharf schmelzen, Das Isomaltosazon ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; von dem Osazon der Maltose unterscheidet es sich nicht allein durch den Schmelzpunkt und die Art des Krystallisirens, sondern auch durch die viel grössere Löslichkeit in heissem absolutem Alkohol.

Spaltung des Isomaltosazons.

Die Verbindung wird durch starke Salzsäure geradeso wie die Osazone der übrigen Zuckerarten in Phenylhydrazin und das entsprechende Oson zerlegt. Verreibt man dieselbe mit der fünffachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei Zimmertemperatur, so löst sie sich mit rother Farbe und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Lässt man dann das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, so ist nach 1—1½ Stunden die Reaction beendet und die Farbe der Lösung von roth in dunkelbraun umgeschlagen. Die stark abgekühlte Mischung wird nun auf Glaswolle mit der Pumpe filtrirt, mit wenig starker Salzsäure nachgewaschen, das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und durch Bleiweiss neutralisirt. Das hellgelbe Filtrat enthält nun das Isomaltoson, denn es scheidet auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin schon in der Kälte nach kurzer Zeit das Osazon ab. Auf die Isolirung des Osons

habe ich verzichtet, dagegen dasselbe durch Hydrolyse in Glucoson und Glucose gespalten.

Zu dem Zwecke wurde die Lösung mit soviel starker Salzsäure versetzt, bis sie 4 pCt. der Säure enthielt, dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, schliesslich abgekühlt, mit Thierkohle behandelt und vorsichtig mit Alkali neutralisirt. Sie gab nun in der Kälte mit essigsauerm Phenylhydrazin einen starken Niederschlag von Glucosazon und als nach der vollständigen Entfernung desselben die Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde, fiel eine neue reichliche Menge von Glucosazon aus, welches seine Entstehung dem durch die Hydrolyse entstandenen Traubenzucker verdankt.

Mit dem vorliegenden Versuche ist der Anfang für die Synthese der Hexobiosen gemacht; denn man darf hoffen, auf demselben Wege aus den Isomeren des Traubenzuckers die entsprechenden Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu gewinnen.

Das Verfahren ist ferner verschiedener Modification fähig. So habe ich beobachtet, dass die Polymerisation des Traubenzuckers auch durch eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure bewerkstelligt werden kann.

Vor Kurzem haben Scheibler und Mittelmeier¹⁾ eine neue Hexobiose angekündigt, welche in dem käuflichen Dextrin enthalten ist und welche ebenfalls in Form des Osazons isolirt wurde. Da dieselbe nicht näher beschrieben ist, so lässt sich nicht sagen, ob sie verschieden von der Isomaltose ist. Sollte sich bei genauerem Studium das Gegentheil ergeben, so wird man die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, dass sie bei der Bereitung des käuflichen Dextrins ebenfalls synthetisch aus dem Traubenzucker durch die Wirkung der Säure entsteht.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Gustav Heller, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3075.