

Für die Unterscheidung von Glucon- und Gulonsäure dient am besten das Phenylhydrazid, welches bei der ersteren in Wasser recht schwer, bei der letzteren ziemlich leicht löslich ist.

Mit der Synthese der d. Gulonsäure ist eine allgemeine Methode für die Gewinnung neuer Zuckerarten gegeben; denn man darf hoffen, durch die Reduction anderer zweibasischer Säuren dieser Gruppe, der Mannozyklersäure, der Schleimsäure und der Isozyklersäure die entsprechenden Isomeren der bekannten Hexosen zu erhalten.

Isomer mit der Glucuronsäure, welche als ein Oxydationsproduct der Gulonsäure zu betrachten ist, muss eine zweite Säure sein, welche in demselben Verhältniss zur Glucuronsäure steht und welche bei weiterer Oxydation ebenfalls in Zuckersäure übergehen würde. Möglicherweise liegt die Verbindung bereits vor in der Oxyglucuronsäure, welche Hr. L. B o u t r o u x¹⁾ aus der Glucuronsäure durch Einwirkung eines Mikrokokkus gewonnen hat. Die Vermuthung des Hrn. B o u t r o u x²⁾, dass seine Säure mit dem von uns angekündigten Reduktionsproducte der Zuckersäure identisch sein werde, ist nach den Resultaten der obigen Versuche nicht zutreffend. Wir haben leider die Oxyglucuronsäure nicht untersuchen können, da uns der für die Bereitung derselben nöthige Mikrokokkus unzugänglich ist und wir müssen es deshalb Hrn. B o u t r o u x überlassen, obige Frage durch Verwandlung seiner Verbindung in Zuckersäure zu entscheiden.

93. Emil Fischer und Rudolf Stahel. Zur Kenntniss der Xylose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde³⁾, verbindet sich die Xylose leicht mit Cyanwasserstoff und liefert dabei eine bisher unbekannte Hexonsäure, welche in Form ihres basischen Barytsalzes analysirt wurde. Aus dem Salze in Freiheit gesetzt, verwandelt sich die Säure beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung in das schön krystallisirende Lacton $C_6 H_{10} O_6$. Das letztere ist nun der optische Antipode der in

¹⁾ Compt. rend. 102, 924 und 101, 369.

²⁾ Compt. rend. 111, 185.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2628.

der vorhergehenden Mittheilung als d. Gulonsäurelacton beschriebenen Verbindung, welche zuerst von H. Thierfelder aus der Glucuronsäure dargestellt wurde. Dementsprechend ist die Substanz als l. Gulonsäurelacton und der daraus entstehende Zucker als l. Gulose zu bezeichnen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die l. Gulonsäure in l. Zuckersäure verwandelt.

Diese Beobachtung bestätigt die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Synthese der d. Gulonsäure und ihre Rückverwandlung in d. Zuckersäure.

Für diese Versuche war eine grössere Menge von Xylose nothwendig, für deren Bereitung die Hilfsmittel des Laboratoriums nicht ausreichten. Der eine von uns hat deshalb in den Farbwerken zu Höchst a. M. 1.5 kg des Zuckers aus 150 kg Buchenholzsägemehl dargestellt und wir sind der Direction der Fabrik für die Liberalität, mit welcher sie uns die Ausführung dieser Arbeit gestattete, zu grossem Dank verpflichtet.

l. Gulonsäure. (Xylosecarbonsäure.)

100 g Xylose werden in der doppelten Menge Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Lässt man die Mischung gekühlt durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur stehen, so färbt sie sich nach einigen Stunden hellbraun und nach 2 Tagen ist die Reaction in der Regel beendet, ohne dass eine Abscheidung von Amid stattfindet.

Man vermischt nun die Reactionsflüssigkeit mit einer Lösung von 200 g reinem krystallisirtem Barythydrat in 1200 g Wasser und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis das Ammoniak völlig ausgetrieben ist.

Dabei scheidet sich das basische Barytsalz der Gulonsäure zum Theil als weisser Niederschlag ab. Die Isolirung desselben ist überflüssig. Man fällt vielmehr direct den gesammten Baryt mit Schwefelsäure quantitativ aus, entfärbt die Lösung durch Kochen mit reiner Thierkohle und verdampft das Filtrat zum Syrup. Derselbe scheidet aber bald, besonders beim Umrühren, das Gulonsäurelacton in Krystallen ab. Nach einigen Stunden wird die Masse mit 80 pCt. Alkohol angerührt und die Krystalle abgesogen. Das Filtrat wieder zum Syrup eingedampft giebt eine zweite Krystallisation. Aus den Mutterlaugen lässt sich dann eine weitere Quantität von Gulonsäure durch Fällen mit überschüssigem Barythydrat als basisches Salz abscheiden. Die nun bleibenden Mutterlaugen enthalten neben sehr wenig Gulonsäure eine andere, vielleicht isomere Säure, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die gesammte Ausbeute an Galonsäurelacton beträgt etwa 60 pCt. der angewandten Xylose.

Zur völligen Reinigung des Lactons genügt einmaliges Umkrystallisiren aus der dreifachen Menge heissem Wasser oder aus 60procentigem Alkohol.

0.2435 g gaben 0.3599 g Kohlensäure und 0.1276 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6 H_{10} O_6$
C	40.27	40.44 pCt.
H	5.82	5.62 »

Die Verbindung sintert bei 179° und schmilzt vollständig bei 181° (corr. 185°), mithin bei derselben Temperatur, wie die d. Verbindung.

Dieselbe Uebereinstimmung zeigt die Krystallform der beiden Isomeren. Die d. Verbindung ist von Link gemessen¹⁾; die Untersuchung unseres Präparates hat Herr Prof. Haushofer in München gütigst übernommen.

Wir verdanken demselben folgende Mittheilung:

Die Krystalle unterscheiden sich von den durch Link (a. a. O.) gemessenen nur in der Ausbildungsweise, indem meistens die Zone der Brachydomen durch Streckung der Krystalle nach der Brachydiagonale den prismatischen Habitus derselben bedingt.

In dieser Zone herrscht das von Link nicht beobachtete steilere Doma $2P \infty (021)$ vor, während das primäre Doma $P \infty (011)$ gewöhnlich sehr zurücktritt, oft ganz verkümmert. Als höchst charakteristisch erscheint das Auftreten einer Pyramidenhälfte (links vorn oben, rechts vorn unten) als Sphenoëder $-\frac{P}{2}, x(1\bar{1}1)$. — Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Kantenwinkel:

	Gemessen	Berechnet	Bei Link
$(110)(1\bar{1}0) =$	$120^{\circ} 4'$	—	$120^{\circ} 2'$
$(011)(0\bar{1}1) =$	$100^{\circ} 42'$	—	$100^{\circ} 43'$
$(021)(0\bar{2}1) =$	$62^{\circ} 11'$	$62^{\circ} 12'$	— —
$(021)(110) =$	$115^{\circ} 8'$	$115^{\circ} 18'$	— —
$(011)(110) =$	$108^{\circ} 30'$	$108^{\circ} 34'$	$108^{\circ} 35'$
$(1\bar{1}1)(1\bar{1}0) =$	$149^{\circ} 16'$	$148^{\circ} 55'$	— —
$(1\bar{1}1)(0\bar{1}1) =$	$132^{\circ} 12'$	$132^{\circ} 6'$	— —

In optischer Beziehung verhalten sich endlich beide Verbindungen gerade entgegengesetzt. Thierfelder fand für die d. Verbindung

$$[\alpha]_D^{20} = + 56.1.$$

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XV, 73.

Unser Präparat gab folgende Werthe:

2.4748 g wurden in 24.5558 g Wasser von 20° gelöst; die Lösung, welche mithin 9.15procentig war, besass das spec. Gewicht 1,034 und drehte im 2 dcm-Rohr 10.47° nach links.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = - 55.3.$$

Ein zweiter Versuch ergab die Zahl 55.4.

Dieser Werth dürfte etwas genauer sein, als der von Thierfelder angegebene, weil derselbe eine nur 2procentige Lösung benutzte und infolgedessen einen relativ grösseren Ablesungsfehler machen musste.

Die optische Isomerie beider Lactone wird vollends ausser Zweifel gestellt durch die Beobachtung, dass sie sich zu einer optisch inactiven Substanz vereinigen.

Das Gulonsäurelacton gehört mit zu den schönsten Verbindungen der Zuckergruppe. Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung gewinnt man leicht prachtvoll ausgebildete wasserhelle Krystalle von ein Centimeter Durchmesser. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem schwerer löslich; denn es krystallisirt aus der 20procentigen Lösung beim Stehen in der Kälte nach einiger Zeit noch in erheblicher Menge heraus. In absolutem Alkohol löst es sich selbst in der Hitze recht schwer. Es besitzt einen schwach süssen Geschmack und reagirt neutral. Beim längeren Stehen nimmt dagegen die wässerige Lösung eine schwach saure Reaction an, offenbar weil ein kleiner Theil des Lactons in die Säure verwandelt wird.

Von den Salzen der l. Gulonsäure ist die basische Barytverbindung am schönsten. Dieselbe löst sich in viel heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten langsam in sehr feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Kryställchen ab.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verlor das Salz bei 105° kaum an Gewicht und gab dann Zahlen, welche scharf auf die Formel $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$ stimmen.

0.2572 g trockenes Salz gaben 0.1965 g Kohlensäure und 0.086 g Wasser.

0.3135 g trockenes Salz gaben 0.2077 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$
C	20.83	20.63 pCt.
H	3.71	3.44 »
Ba	39.01	39.25 »

Das neutrale Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Das neutrale Kalksalz durch Kochen mit Calciumcarbonat aus dem Lacton dargestellt, bleibt beim Verdampfen der Lösung zunächst als

Syrup, aus welchem aber nach wochenlangem Stehen feine zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadelchen auskrystallisiren.

Für die Analyse wurde das Salz mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$.

0.2287 g gaben 0.2437 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.

0.2515 g gaben 0.0702 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$
C	29.06	29.20 pCt.
H	6.04	5.88 »
Ca	8.20	8.11 »

Das Krystallwasser entweicht zum grösseren Theil bei 105° ; aber leider ist seine genaue Bestimmung nicht möglich, weil das Salz sich bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt und gelb färbt.

Das Phenylhydrazid ist in Wasser viel leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Glucon- und Mannonsäure und eignet sich deshalb nicht für die Abscheidung der Gulonsäure. Aus dem reinen Lacton gewinnt man es auf folgende Weise: 2 g Lacton werden in 4 g Wasser gelöst und mit 1.5 g reinem Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid krystallinisch ab. Es wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem absoluten Alkohol oder aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, schmilzt ebenso wie die d. Verbindung bei $147 - 149^\circ$ (uncorr.) und zersetzt sich gegen 195° .

0.2577 g lieferten 21.4 cem Stickstoff bei $18^\circ C$. und 762 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
N	9.63	9.79 pCt.

I. Gulose.

Eine stark gekühlte 10procentige Lösung des Lactons wird in der mehrfach beschriebenen Weise mit Natriumamalgam behandelt und zugleich die Flüssigkeit durch Schwefelsäure dauernd sauer gehalten; der Wasserstoff wird nur theilweise fixirt. Man unterbricht die Operation, wenn die 16fache Menge des Lactons an Natriumamalgam verbraucht ist. Die Flüssigkeit wird nun alkalisch gemacht, vom Quecksilber getrennt, nach einer halben Stunde mit Schwefelsäure neutralisirt, bis zur Krystallisation des Natriumsulfats abgedampft und dann in die 8—10fache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze werden nochmals in wenig Wasser gelöst und abermals in Alkohol eingetragen. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Abdampfen den Zucker als farblosen Syrup, welcher noch wenig Natriumsalze enthält. Derselbe konnte bisher nicht kry-

stallisirt erhalten werden. Er schmeckt süß, dreht ganz schwach nach rechts und ist nicht gärfähig.

Von den Derivaten ist das Phenylhydrazon am schönsten.

Um dasselbe zu gewinnen, löst man 1 Theil des Syrups in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser und fügt ein Gemisch von 1 Theil Phenylhydrazin und 1 Theil 50procentiger Essigsäure in der Kälte hinzu. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrazons. Dasselbe wird nach mehreren Stunden filtrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet feine weisse Nadelchen, schmilzt bei 143° ohne Zersetzung, ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol etwas schwerer löslich und hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$.

0.2248 g gaben 0.4385 g Kohlensäure und 0.1398 g Wasser.

0.2246 g lieferten 20.1 ccm Stickstoff bei $17^{\circ} C$. und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	53.19	53.33 pCt.
H	6.91	6.67 »
N	10.25	10.37 »

Erhitzt man die wässerige Lösung des Hydrazons oder den Zucker direkt mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbade, so fällt das Osazon zum Theil schon in der Hitze als Oel, zum andern Theil beim Erkalten in sehr feinen gelben, krystallinischen Flocken aus. Es lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren und wird so als rein gelbe, flockig krystallinische Masse gewonnen, welche sich aber beim Trocknen rothbraun färbt. Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, behält es auch beim Trocknen seine gelbe Farbe und schmilzt dann bei 156° ohne Gasentwicklung. Es hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

0.2593 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 34.5 ccm Stickstoff bei $18^{\circ} C$. und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.49	15.64 pCt.

In heissem Wasser ist es in merklicher Weise löslich und unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Osazonen der natürlichen Hexosen. Es gleicht in dieser Beziehung den Osazonen der Xylose und Arabinose; ferner erinnert es durch seine Eigenschaften sehr stark an das synthetisch gewonnene β -Acrosazon ¹⁾ und es wäre wohl möglich, dass das letztere die inactive Form des Gulo-sazons ist. Wir werden diese Vermuthung später prüfen. Von dem

¹⁾ Diese Berichte XX, 2573 und 3388.

Glucosazon, mit welchem es am nächsten verwandt ist, unterscheidet sich das Gulosazon insbesondere noch durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und den viel niedrigeren Schmelzpunkt.

i. Gulonsäurelacton.

Bringt man gleiche Mengen der l. Verbindung (aus Xylose) und der d. Verbindung (aus Zuckersäure) in wässriger Lösung zusammen und concentrirt durch Abdampfen, so scheidet sich nach dem Erkalten das inactive Lacton in schön ausgebildeten Krystallen ab. Dieselben sind optisch völlig inactiv und schmelzen bei 160° (uncorr.), mithin 20° niedriger, als die beiden Componenten.

Verwandlung der l. Gulonsäure in l. Zuckersäure.

Für diese Operation benutzten wir das Verfahren, welches Kiliani zur Oxydation der l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) vorschreibt¹⁾.

20 g Gulonsäurelacton wurden 24 Stunden mit 30 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 auf 50° erhitzt, dann die Lösung auf dem Wasserbad möglichst rasch zum Syrup verdampft und der letztere nach Zugabe von Wasser zur Entfernung der Salpetersäure wiederum stark concentrirt. Man kann aus diesem Syrup die l. Zuckersäure direct als saures Kalisalz isoliren; aber die Ausbeute ist dann so gering, dass man besser den Umweg über das Calciumsalz nimmt. Zu diesem Zweck wird der Syrup in der 50fachen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht, etwas Thierkohle zugefügt und heiss filtrirt. Verdampft man jetzt die hellgelbe Lösung durch Eindampfen im Vacuum auf ein geringes Volumen, so scheidet sich der grösste Theil des l. zuckersauren Calciums in der Hitze krystallinisch aus. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt; aus der Mutterlauge ist nur wenig Salz mehr zu gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug auf die obige Menge Gulonsäurelacton 8.5 g.

Das krystallisirte Calciumsalz ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich; will man es umkrystallisiren, so wird es am besten mit der gerade ausreichenden Menge Oxalsäure zersetzt und die verdünnte Lösung abermals mit Calciumcarbonat gekocht. Das Filtrat liefert dann in obiger Weise concentrirt ein farbloses, gut krystallisirtes Calciumsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet scheint dasselbe 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welche sehr langsam bei 110 bis 115° entweichen.

0.2508 g lieferten 0.1064 g Calciumsulfat.

0.1357 g lieferten 0.0572 g Calciumsulfat.

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$
Ca	12.47	12.38	12.50 pCt.

Es verliert das Krystallwasser selbst bei 120° noch ausserordentlich langsam.

0.4319 g verloren bei 36stündigem Erhitzen auf 105° und zuletzt auf 120° 0.0874 g Wasser; das würde $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entsprechen.

Da das Calciumsalz für die Identificirung der Säure wenig geeignet ist, so wurde es durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat zunächst in das neutrale Kalisalz verwandelt.

Als die eingedampfte Lösung des letzteren stark mit Essigsäure übersättigt wurde, schied sich das Kalisalz krystallinisch ab. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt und besass dann den der Formel $C_6H_8O_8K$ entsprechenden Kaligehalt.

0.1692 g gaben 0.0593 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
K	15.73	15.72 pCt.

Die Verbindung hat alle Eigenschaften des l. zuckersauren Kalis; sie besitzt dasselbe Drehungsvermögen und dieselbe Löslichkeit in Wasser. Für die Bestimmung der letzteren wurde das fein gepulverte Salz mit einer ungenügenden Menge Wasser bei einer constanten Temperatur von 15° 8 Stunden unter sehr häufigem Schütteln in Berührung gelassen und dann im Filtrat die Salzmenge ermittelt.

2.005 g Lösung von l. zuckersaurem Kali aus l. Gulonsäure gaben 0.0292 g Salz; daraus berechnet sich, dass 1 Theil Salz in 67.7 Theilen Wasser von 15° C. löslich ist; eine Controlprobe mit reinem l. zuckersaurem Kali, welches aus l. Gluconsäure dargestellt war, ergab, dass ein Theil dieses Salzes bei derselben Temperatur 68 Theile Wasser erfordert.

Reduction der l. Gulose.

Dem Traubenzucker und der gewöhnlichen Zuckersäure entspricht als Alkohol bekanntlich der Sorbit; dieselben Beziehungen müssen in der l. Reihe bestehen.

Da die l. Gulose gleichfalls ein Derivat der l. Zuckersäure ist, so durfte man erwarten, durch ihre Reduction den noch unbekanntes l. Sorbit zu gewinnen. Der Versuch hat uns in der That ein Product geliefert, welches dem gewöhnlichen Sorbit ausserordentlich ähnlich ist, aber noch schwieriger krystallisirt. Für den Versuch benutzten wir das l. Gulonsäurelacton. Dasselbe wurde zunächst in der früher beschriebenen Weise in saurer Lösung zum Zucker reducirt und der letztere sofort durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam, zuletzt in schwach alkalischer Lösung, in den Alkohol überge-

führt. Auf 20 g Lacton wurden dabei 1200 g Natriumamalgam verbraucht und die Operation dauerte bei fortwährendem Schütteln 10 Stunden. Die Flüssigkeit reducirte schliesslich die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie wurde nun mit Schwefelsäure genau neutralisirt, sehr stark eingedampft und das Natriumsulfat durch viel heissen absoluten Alkohol gefällt. Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdampfen 7 g eines farblosen Syrups. Um daraus den l. Sorbit zu isoliren, wurde derselbe nach der Methode von Meunier in die Benzalverbindung verwandelt. Löst man den Syrup in der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g Benzaldehyd, so beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung der Benzalverbindung und nach 12 Stunden ist die Masse in einen steifen Brei verwandelt. Das Product wird sorgfältig mit Wasser angeschlemmt, filtrirt und zur Entfernung des anhaftenden Bittermandelöls mit Aether verrieben. Es ist eine undeutlich krystallinische Masse, welche dem Derivat des gewöhnlichen Sorbits täuschend ähnlich sieht.

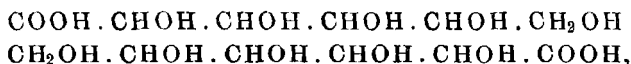
Kocht man die Benzalverbindung mit der 5 fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, so wird sie in Bittermandelöl und den Alkohol gespalten. Man entfernt das erstere durch Ausäthern, fällt dann aus der wässrigen Lösung den Baryt genau mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat zum Syrup. Das Product löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich daraus nach dem Erkalten langsam als farblose, gallertähnliche Masse ab, welche keine deutliche Structur zeigt. Dieselbe lässt sich gut filtriren und auswaschen und verwandelt sich beim Trocknen im Vacuum in ein weisses Pulver, welches zwischen 70 und 75° schmilzt. Ebenso verhält sich auch der gewöhnliche Sorbit; nur kann der letztere aus 90 procentigem Alkohol verhältnismässig leicht krystallisirt werden. Das ist uns bei der neuen Verbindung erst in letzter Zeit gelungen. Wir sind bei der Aehnlichkeit beider Substanzen überzeugt, dass sie optisch entgegengesetzte Isomeren repräsentiren. Leider ist die optische Untersuchung hier nicht sehr entscheidend; denn der Sorbit dreht selbst das polarisirte Licht nicht; erst auf Zusatz von Borax zeigt er eine schwache Drehung, welche bei der natürlichen Verbindung nach rechts und bei dem neuen Product nach links geht.

Constitution der Gulonsäure.

Die d. Gulonsäure entsteht, wie in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben ist, durch Reduction der d. Zuckersäure; umgekehrt wird die l. Gulonsäure zu l. Zuckersäure oxydirt.

Da die beiden Gluconsäuren gleichfalls in die beiden Zuckersäuren übergehen, so ergiebt eine einfache Betrachtung, dass Glucon- und Gulonsäure die gleiche Structur und eine sehr ähnliche Configuration

besitzen. Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung des Carboxyls, wie folgende beiden Formeln



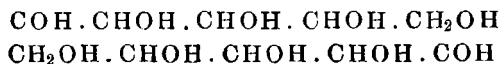
welche stereometrisch aufzufassen sind, zeigen sollen. Glucon- und Gulonsäure bilden mithin das erste Beispiel von stereoisomeren Substanzen, welche zu einem identischen Producte führen, wenn das Molekül durch Verwandlung der endständigen Alkoholgruppe in Carboxyl symmetrisch wird. Diese Beobachtung scheint uns eine wichtige Bestätigung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Nach derselben existiren 16 Isomere von der Structur der Gluconsäure. Diese Zahl reducirt sich auf 10 für die zugehörigen zweibasischen Säuren ¹⁾. Unter den letzteren giebt es nur 6, welche aus je zwei isomeren einbasischen Säuren entstehen können; zu diesen müssen die d. und l. Zuckersäure gehören.

Man ersieht daraus, dass man bald im Stande sein wird, aus den thatsächlichen Beobachtungen die Configuration der Glieder der Zuckergruppe im Sinne der Le Bel-van'tHoff'schen Theorie festzustellen.

Constitution der Xylose.

Die leichte Verwandlung des Zuckers in Furfurol ²⁾ machte es schon wahrscheinlich, dass derselbe gerade so wie die Arabinose eine normale Kohlenstoffkette enthält. Dieser Schluss, welcher übrigens bisher nicht gezogen worden ist, wird durch die vorliegenden Versuche zur Gewissheit. Dieselben geben aber auch Aufschluss über die Configuration der Xylose; denn diese gehört offenbar ebenso wie die Arabinose zur Reihe des l. Mannits oder l. Sorbits. Die Xylose ist mithin der zweite natürliche Zucker der linken Reihe, was aus früher besprochenen Gründen ³⁾ für das Studium des Assimilationsprocesses zu berücksichtigen ist.

Diese Betrachtungen führten uns ferner zu der Vermuthung, dass Arabinose und Xylose in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie Gluconsäure und Gulonsäure, dass mithin ihre Verschiedenheit nur auf der Stellung der Aldehydgruppe beruhe. Wir wollen das wieder durch die beiden Formeln



ausdrücken.

¹⁾ Van't Hoff-Herrmann, die Lagerung der Atome im Raume S. 11

²⁾ Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 312.

³⁾ Diese Berichte, XXIII, 393.

Dann müssten aber beide denselben fünfwerthigen Alkohol, dessen Formel



symmetrisch ist, liefern.

Der Versuch hat das Gegentheil ergeben. Arabinose liefert bekanntlich bei der Reduction den schön krystallisirenden Arabit¹⁾. Der letztere dreht nach den Angaben von Kiliani das polarisirte Licht nicht; er ist nichtsdestoweniger ein optisch activer Körper, denn er dreht auf Zusatz von Borax, wie wir gefunden haben, deutlich nach links.

1.2345 g wurden in 12.4076 g kalt gesättigter Boraxlösung von 20° gelöst; die Lösung, welche also 9.05 procentig war, besass das spec. Gewicht 1.043 und drehte im 2 dm-Rohr 1° nach links.

Nach 36 Stunden war die Drehung nicht verändert.

Reducirt man die Xylose genau in der gleichen Weise, so resultirt ein Syrup, den wir auch durch Eintragen von Arabitkryställchen nicht krystallisirt erhalten konnten. Wir glaubten anfangs, dass die Krystallisation durch Nebenproducte verhindert werde und haben deshalb den Syrup in die Benzaldehydverbindung verwandelt; die letztere scheidet sich ausserordentlich rasch als krystallinische Masse ab, wenn man den Syrup mit der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und Bittermandelöl schüttelt. Schon durch dieses Verhalten unterscheidet sich der Xylit, wie wir den Alkohol nennen wollen, von dem Arabit; denn der letztere liefert unter den gleichen Bedingungen keine feste Benzalverbindung. Wir haben dann endlich den gereinigten Benzalxylit wieder durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt und den Xylit in bekannter Weise isolirt; es resultirte derselbe als farbloser Syrup, welcher in heissem Alkohol leicht löslich ist und ebenso wenig krystallisirt erhalten werden konnte.

Das Product unterscheidet sich ferner von dem Arabit dadurch, dass es auch auf Zusatz von Borax keine wahrnehmbare Drehung zeigt.

Arabit und Xylit sind demnach total verschieden.

Wir schliessen daraus, dass die zweibasischen Säuren, welche aus der Arabinose²⁾ und Xylose³⁾ erhalten und beide als Trihydroxyglutarsäure bezeichnet wurden, ebenfalls verschieden sein müssen.

Dieses Resultat steht übrigens nicht im Widerspruch mit der Theorie; denn dieselbe lässt voraussehen, dass verschiedene Systeme

¹⁾ Diese Berichte XX, 1234.

²⁾ Kiliani, Diese Berichte XXI, 3006.

³⁾ Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 318.

mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen existiren, welche durch Zufügung eines vierten identisch werden, wenn das neue Molekül, wie bei den zweibasischen Säuren und den Alkoholen der Hexosegruppe, symmetrisch ist.

94. Emil Fischer: Ueber d. und i. Mannozyuckersäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Durch Oxydation der Arabinosecarbonsäure erhielt Kiliani eine mit der Zuckersäure isomere Verbindung, welche durch ihr schön krystallisirendes Doppellacton gekennzeichnet ist und welche er Metazuckersäure¹⁾ nannte. Die optischen Isomeren dieser Säuren entstehen auf gleiche Weise aus der d. und l. Mannonsäure. Da die Arabinosecarbonsäure wegen ihrer nahen Beziehungen zur Mannose besser als l. Mannonsäure bezeichnet wird, so dürfte es auch zweckmässig sein, den Namen Metazuckersäure durch Mannozyuckersäure zu ersetzen, und die drei optischen Isomeren als d. l. und i. Verbindung²⁾ zu unterscheiden.

Die beiden neuen Säuren habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Ferd. Wirthle und W. Stanley Smith untersucht.

d. Mannozyuckersäure.

[Nach Versuchen des Hrn. Wirthle.]

Darstellung aus d. Mannonsäure. Das Lacton der Säure wird genau nach der Vorschrift von Kiliani mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht 24 Stunden bei 50° digerirt und dann die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser unter beständigem Umrühren bis zum Syrup verdampft. Die farblose Masse enthält das Lacton der d. Mannozyuckersäure; aber die Krystallisation desselben wird häufig durch die andern Oxydationsproducte verhindert. Für die Reinigung der Säure musste deshalb beim ersten Versuch der Umweg über das Calciumsalz genommen werden. Zu dem Zwecke wird der Syrup mit der 50 fachen Menge Wassers verdünnt und mit überschüssigem Calciumcarbonat eine halbe Stunde lang gekocht. Das gelb gefärbte Filtrat wird

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2131.