

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.

möglichst rasch auf das halbe Volumen eingedampft, dann mit Thierkohle entfärbt, und jetzt auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten fällt das Salz als schwach gelb gefärbtes Pulver aus.

Wird dasselbe in Wasser suspendirt und in der Hitze mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt, so bleibt beim Verdampfen des Filtrates ein gelbbrauner Syrap, welcher auf Zusatz von etwas Alkohol krystallinisch erstarrt. Das Product wird filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist das Doppellacton der d. Mannozuckersäure. Ist man einmal im Besitz einer Probe des krystallisirten Lactons, so wird die Darstellung neuer Quantitäten sehr einfach: Man löst den oben erwähnten, beim Verdampfen der Salpetersäure zurückbleibenden Syrap, welcher schon das Lacton der Mannozuckersäure enthält, in wenig warmem Wasser, kühlt ab und setzt einige Krystalle des reinen Lactons hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt nun die Krystallisation, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt; filtrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, ist das Product ganz farblos und nahezu chemisch rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man eine weitere Menge in folgender Weise: dieselbe wird concentrirt und die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure durch vorsichtigen Zusatz von Kalkwasser ausgefällt; die abermals stark concentrirte Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen in der Kälte das Lacton in schönen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt nach dem letzten Verfahren 30—35 pCt. des angewandten Mannonsäure-Lactons. Das Lacton der Mannozuckersäure lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder wenig warmem Wasser sehr leicht reinigen; es bildet farblose, lange Nadeln von der Formel $C_6H_6O_6$.

0.1868 g gaben 0.2845 Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 41.37 | 41.5 pCt. |
| H | 3.44 | 3.64 » |

Gegen 170° sintert es und schmilzt, wenn man rasch erhitzt, zwischen 180° und 190° unter Gasentwicklung; es reducirt gerade so wie die von Kiliani erhaltene isomere Verbindung die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. In warmem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich; denn selbst eine in der Wärme bereitete 5procentige wässrige Lösung scheidet bei Zimmertemperatur nach längerem Stehen noch eine reichliche Menge von Krystallen ab. Es unterscheidet sich dadurch von der 1. Verbindung, welche nach Kiliani in etwa 8 Theilen Wasser von Zimmertemperatur löslich ist. Die wässrige Lösung reagirt frisch bereitet nahezu neutral; nach zwölfstündigem Stehen jedoch besitzt

sie stark saure Reaction, offenbar weil das Lacton theilweise in die Säure übergeht.

Eine frisch bereitete Lösung von 1.0045 g des Doppellactons in 24.5415 gr Wasser, welche mithin 3.932procentig war und das specifische Gewicht 1.0176 besass, drehte bei 23° im 2 dm-Rohr 16.14° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{23} = +201.8$. Kiliani hat die isomere Verbindung optisch nicht geprüft; wir haben deshalb diesen Versuch nachgeholt und gefunden, dass dieselbe nahezu ebenso stark, aber selbstverständlich nach links dreht. Da ferner beide Verbindungen sich zu einer dritten inactiven Substanz vereinigen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie optisch entgegengesetzte Isomere sind.

Darstellung aus Mannose. Das Verfahren ist sehr viel bequemer, als die Oxydation des Mannonsäurelactons, weil man dafür direct die Lösung des Zuckers, welche durch Einwirkung von Säure auf Steinnuss entsteht, benützen kann. Nach den Versuchen des Hrn. O. Piloty verfährt man dabei in folgender Weise:

Steinnusspähne werden zunächst zur Entfernung der Kalksalze mit der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge 3 procentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden digerirt, dann von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Zur Verzuckerung wird 1 kg dieses Materials mit 2 kg 3 procentiger Salzsäure unter häufigem Umrühren 10 Stunden im Wasserbad erhitzt, dann die Masse colirt, abgepresst und der Rückstand nochmals mit 1 Liter Wasser ausgelaugt. Man neutralisirt die Lösung mit Bleiweiss und verdampft das Filtrat in Emaillegefässen über freiem Feuer auf etwa 1 Liter, filtrirt das ausgeschiedene Chlorbrei nach dem Erkalten und concentrirt durch weiteres Verdampfen bis zum dünnen Syrup. Bei richtig ausgeführter Operation enthält derselbe etwa 270 g Mannose. Man fügt nun soviel concentrirte Salpetersäure und, wenn nöthig, Wasser hinzu, dass auf 1 Theil Mannose 2 $\frac{1}{2}$ Theile Säure vom spec. Gewicht 1.2 treffen.

Diese Mischung wird 48 Stunden auf 50° erwärmt, dann im Wasserbad auf das halbe Volumen und schliesslich im Vacuum bei 50° bis zur beginnenden Braunfärbung verdampft; dabei scheidet sich das Bleinitrat krystallinisch aus. Man verdünnt mit wenig warmem Wasser und lässt die rasch filtrirte Lösung erkalten. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Mannozuckersäurelactons. Um die Abscheidung desselben zu vervollständigen, lässt man die Masse einige Stunden bei 0° stehen und saugt dann die Krystalle ab. Die Mutterlauge liefert nach weiterer Concentration im Vacuum eine zweite Krystallisation. Zur Reinigung des Präparates genügt einmaliges Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser.

Die Ausbeute beträgt etwa 2 pCt. der angewandten Steinnuss oder 7.5 pCt. der Mannose. Sie ist fast ebenso gross, als wenn man den

Umweg über die Mannonsäure nimmt; denn die Isolirung der letzteren ist mit erheblichen Verlusten verbunden.

Salze der d. Mannozuckersäure.

Das Lacton löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf und die Flüssigkeit färbt sich beim Kochen gelb, ähnlich wie die Zuckerlösungen. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit dem Verhalten der Mannozuckersäuren gegen Fehling'sche Lösung. Wie schon Kiliani betont hat, unterscheiden sich die Verbindungen dadurch von den übrigen ein- und zweibasischen Säuren der Zuckergruppe, welche in reinem Zustande alkalische Kupferlösung nicht verändern. Aus demselben Grunde färben sich auch die neutralen Salze beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung leicht gelb; man kann dies durch Abdampfen im Vacuum vermeiden.

Calciumsalz. Seine Bereitung ist schon beschrieben; will man es aus dem reinen Lacton gewinnen, so löst man dasselbe in der 100 fachen Menge Wasser und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde mit überschüssigem Calciumcarbonat; dabei färbt sich die Lösung schwach gelb; sie wird deshalb mit etwas Thierkohle entfärbt und das Filtrat am besten im Vacuum verdampft; das Salz ist ein krystallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form, und hat über Schwefelsäure getrocknet die Formel $C_6H_8O_8Ca$.

0.36 g gaben 0.1948 g schwefelsauren Kalk.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|-----------|
| Ca | 16.1 | 15.9 pCt. |

Das Baryumsalz wird ebenso dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Es ist leichter löslich wie die Kalkverbindung, und scheidet sich aus der genügend concentrirten Flüssigkeit als farbloses Pulver ab, welches aus mikroskopisch kleinen, langgestreckten Tafeln besteht. Für die Analyse wurde es ebenfalls über Schwefelsäure getrocknet.

0.3968 g gaben 0.2674 g Baryumsulfat.

| | Ber. für $C_6H_8O_8Ba$ | Gefunden |
|----|------------------------|-----------|
| Ba | 39.7 | 39.6 pCt. |

Das Strontiumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet ein krystallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form und hat die Zusammensetzung $C_6H_8O_8Sr$.

0.2639 g gaben 0.1658 g Strontiumsulfat.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|-----------|
| Sr | 29.6 | 29.5 pCt. |

Das Cadmiumsalz ist selbst in heissem Wasser so schwer löslich, dass es beim Kochen der wässerigen Lösung des Doppellactons mit Cadmiumcarbonat im Rückstande bleibt, und auch beim Behandeln

desselben mit Essigsäure nicht gelöst wird. Schöner krystallisirt gewinnt man die Verbindung auf folgende Art:

Das Doppellacton wird mit überschüssiger Sodalösung gekocht, wobei es sich unter Gelbfärbung in das Natronsalz verwandelt; wird die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann eine Lösung von Cadmiumacetat hinzugefügt, so scheidet sich nach dem Entfärben mit Thierkohle beim Eindampfen das mannozuckersaure Cadmium in farblosen, mikroskopischen, tafelförmigen Krystallen aus. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist das Salz ebenfalls wasserfrei.

0.2718 g gaben 0.1753 g Cadmiumsulfat.

| | |
|-------------------------|-----------|
| Ber. für $C_6H_8O_8 Cd$ | Gefunden |
| Cd 34.9 | 34.7 pCt. |

Zum Unterschiede von der Zuckersäure bilden die Mannozykensäuren kein schwer lösliches, saures Kaliumsalz.

Verbindungen der d. Mannozykensäure mit Ammoniak und Phenylhydrazin.

Dieselben entsprechen in jeder Beziehung den von Kiliани untersuchten Derivaten der I. Verbindung.

Diamid. Wird fein gepulvertes Doppellacton unter Umschütteln in überschüssiges Ammoniak in der Kälte eingetragen, so geht es unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung; sehr bald jedoch beginnt die Abscheidung von farblosen, rhomboëderähnlichen Kryställchen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2491 g gaben 0.3159 g Kohlensäure und 0.1322 g Wasser.

0.2571 g gaben bei 20° und 748.5 mm Druck 30 ccm Stickstoff.

| | |
|---------------------------------|------------|
| Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_6$ | Gefunden |
| C 34.61 | 34.56 pCt. |
| H 5.76 | 5.86 » |
| N 13.46 | 13.1 » |

Der Körper färbt sich beim raschen Erhitzen gegen 180° dunkel und schmilzt gegen 189° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung.

Monophenylhydrazid. In eine Lösung von je 1 g reinem Phenylhydrazin und 50procentiger Essigsäure in 5 ccm. Wasser wird unter Umschütteln 1 g feingepulvertes Doppellacton in der Kälte eingetragen. Es löst sich dabei auf und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Monohydrazids, welches schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Die Krystallmasse wird sofort abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Product bildet fast farblose, mikroskopische Nadeln. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe unter Zusatz von Thierkohle aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet dann schöne farblose Nadeln, welche in

kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich sind. Alkohol nimmt nur wenig davon auf. In Alkalien löst sich das Monohydrazid schon in der Kälte unter Abscheidung von Phenylhydrazin. Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 185° gelb und schmilzt bei 190—191° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.2127 g gaben bei 23° und 751 mm Druck 19.4 ccm Stickstoff.

0.2006 g gaben 0.375 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

| Ber. für $C_{12}H_{14}O_6N_2$. | | Gefunden |
|---------------------------------|-------|------------|
| C | 51.06 | 51.09 pCt. |
| H | 4.96 | 5.21 » |
| N | 9.92 | 10.16 » |

Doppelhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Erhitzt man eine wässrige Lösung des Doppellactons mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so fällt nach kurzer Zeit das Doppelhydrazid in glänzenden, schwach gelbgefärbten Plättchen aus.

0.1411 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 23° und 752 mm Druck 18.4 ccm Stickstoff.

| Ber. für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ | | Gefunden |
|-------------------------------|-------|-------------|
| N | 14.35 | 14.55 p Ct. |

Die Verbindung färbt sich gegen 200° gelb und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 212° unter Gasentwicklung. Sie ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich.

i. Mannozyckersäure.

(Nach Versuchen des Herrn Smith).

Bringt man gleiche Theile von d. und l. Mannozyckersäurelacton in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich beim Verdunsten das inactive Lacton in Krystallen aus. Dasselbe lässt sich ferner aus dem i. Mannonsäurelacton direct durch Oxydation mit Salpetersäure gewinnen. Man verfährt dann genau so, wie bei der Oxydation des d. Mannonsäurelactons. Wird die salpetersaure Lösung möglichst rasch auf dem Wasserbade verdampft, so scheidet der dicke Syrup in in der Kälte nach einiger Zeit das Lacton der i. Mannozyckersäure in Krystallen ab; man befreit dieselben durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge und löst sie dann in der doppelten Menge warmen Wassers. Beim Erkalten fällt das Lacton in schönen langen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 25 pCt. des angewandten i. Mannonsäurelactons.

0.1608 g gaben 0.2427 g Kohlensäure und 0.0557 g Wasser.

| Ber. für $C_6H_6O_6$ | | Gefunden |
|----------------------|-------|-------------|
| C | 41.37 | 41.16 pCt.* |
| H | 3.44 | 3.84 » |

Es färbt sich gegen 170° dunkel und schmilzt unter völliger Zersetzung gegen 190°. In warmem Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich. Seine wässrige Lösung ist optisch völlig inactiv und besitzt frisch bereitet eine nur ganz schwach saure Reaction.

Die Salze und Derivate der inactiven Mannozykensäure sind in Bezug auf Bildung und Eigenschaften den zuvor beschriebenen Verbindungen der d. Säure wiederum ausserordentlich ähnlich.

Das Diamid entsteht beim Lösen des Doppellactons in kaltem wässrigem Ammoniak und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen von der Formel $C_6H_{12}O_6N_2$ ab.

0.1682 g gaben 0.2125 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser.

0.1239 g gaben bei 19° C und 734 mm Druck 15 cem Stickstoff.

| | Ber. für $C_6H_{12}O_6N_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|----------|
| C | 34.61 | 34.45 |
| H | 5.76 | 5.9 |
| N | 13.4 | 13.4 |

Das Diamid färbt sich gegen 170° gelb und schmilzt zwischen 183—185° unter Zersetzung.

Hydrazide. Schüttelt man das Doppellacton mit einer concentrirten kalten, wässrigen Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin, so löst es sich zunächst klar auf; nach kurzer Zeit fällt das Monohydrazid als fast farblose Krystallmasse aus. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt von 190—195° unter Zersetzung.

Erwärmt man dagegen das Lacton oder das Monohydrazid mit einem Ueberschuss von essigsäurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so fällt nach kurzer Zeit das Doppelhydrazid in feinen, fast farblosen Plättchen aus, welche beim raschen Erhitzen zwischen 220—225° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser fast unlöslich sind und die Zusammensetzung $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$ haben.

0.1253 g gaben 0.2530 g Kohlensäure und 0.0661 g Wasser.

| | Ber. für $C_{18}H_{22}O_6N_4$ | Gefunden |
|---|-------------------------------|----------|
| C | 55.38 | 55.07 |
| H | 5.64 | 5.86 |

Von den zehn durch die moderne Theorie vorhergesehenen zwei-basischen Säuren der Hexosegruppe mit normaler Kohlenstoffkette sind nunmehr sechs bekannt, nämlich zwei active Zuckersäuren, zwei active Mannozykensäuren, dann die Schleimsäure, und endlich die von Tiemann entdeckte Isozykensäure.

Eine siebente Säure, welche höchst wahrscheinlich hierhin gehört, habe ich auf folgende Weise erhalten. Die Galactonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 145° theilweise in eine isomere

Verbindung und diese wird dann durch Salpetersäure in die neue zwei-basische optisch active Säure, welche von der Schleimsäure durch die grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht zu unterscheiden ist, übergeführt.

Grosse Aehnlichkeit mit der letzten Verbindung zeigt endlich eine Säure, welche beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Schleimsäure mit Chinolin oder Pyridin auf 140° entsteht, aber optisch inactiv zu sein scheint. Ich werde über diese neuen Producte, deren Untersuchung recht mühsam ist, später berichten.

95. Rud. Schweitzer: Die Mandelsäuren des Naphtalins und das β -Naphtylmethylketon.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, die Mandelsäuren der Naphtalinreihe nach der von Engler und Wöhrle¹⁾ für die Phenylglycolsäure aufgefundenen Methode darzustellen, stiess ich auf Widersprüche mit den von Claus und Feist²⁾ in der Literatur gemachten Angaben, welche kürzlich von Claus und Fersteegen³⁾ zum Theil allerdings corrigirt wurden. Da meine Untersuchungen, welche schon seit August 1890 als Dissertation gedruckt vorliegen, theils Neues enthalten, theils auch einige Angaben letztgenannter Forscher ergänzen, seien dieselben noch nachträglich in Kürze mitgetheilt.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht sowohl α -Naphtylmethylketon als auch β -Naphtylmethylketon, womit die schon früher von Müller und Pechmann⁴⁾ gemachte beiläufige Bemerkung, welche von Claus und Fersteegen nicht erwähnt wird, bestätigt ist. Dass in der Wärme vorzugsweise β -Naphtylmethylketon entsteht, wird von mir vermuthet, ich habe jedoch keine entscheidenden diesbezüglichen Versuche durchgeführt.

Das β -Naphtylmethylketon wurde von dem α -Naphtylmethylketon durch Absaugen getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunkt 54° (Claus und Fersteegen 51.5—52°). Siedepunkt 306° (uncorr.) (Claus und Fersteegen 301—303°).

¹⁾ Diese Berichte XX, 2202.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3180.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 517.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2561.