

hellgelben, meist concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 133° erhalten wurden.

Die Substanz ist leichtlöslich in Benzol, sowie in Aether, schwerer in Alkohol und sehr schwer in Ligroin. Die Lösungen zeigen eine schöne, grüngelbe Fluorescenz.

Der Körper ist schwachbasisch, seine Salze dissociiren theilweise mit Wasser. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Salzsäure eine tiefrothe Salzlösung. In verdünnter heisser Schwefelsäure löst sich die Base wenig mit rother Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure ist die Lösung gelb, welche beim mässigen Verdünnen mit Wasser roth, bei stärkerer Verdünnung gelb wird.

0.1345 g Base gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 740 mm Druck und 22°.

Gefunden	Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₂
N 9.4	9.4 pCt.

Erhitzt man die Base in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure, so geht sie in die Ammoniumbase über, deren Eisenchloridsalz sich in langen, hellgelben Prismen abscheidet.

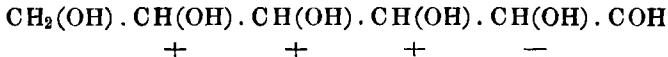
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

432. Emil Fischer: Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. II.

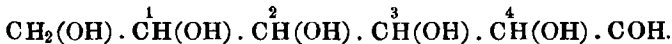
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingangen am 8. August.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ habe ich für den Traubenzucker die Formel



entwickelt. Die Bezeichnung der räumlichen Anordnung durch + und —, welche von van't Hoff eingeführt und von mir in unveränderter Form beibehalten wurde, kann aber bei solchen complicirten Molekülen leicht eine irrthümliche Auffassung zur Folge haben. Um dies zu verhüten, halte ich eine ausführlichere Interpretation der Formeln für nöthig und bezeichne für den Zweck die vier asymmetrischen Kohlenstoffatome mit den Zahlen 1 bis 4



¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1836.

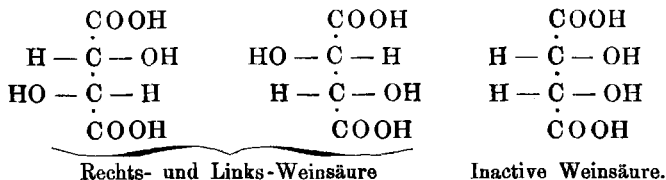
In den allgemeinen Betrachtungen von van't Hoff, welche meinen speciellen Deductionen zu Grunde liegen, wird das Kohlenstoffatom 1 nur mit 4 und ebenso das Kohlenstoffatom 2 nur mit 3 verglichen. Im Traubenzucker ist mithin die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl bei Kohlenstoff 1 umgekehrt wie bei 4; ferner ist diese Anordnung bei 2 und 3 gleich. Nun lässt sich aber das Kohlenstoffatom 1 auch mit den beiden mittleren vergleichen. Ich habe das gethan, indem ich den Traubenzucker in Beziehung zur Xylose und Arabinose brachte. Dabei ergab sich, dass die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl bei Kohlenstoffatom 1 ebenso wie bei 3 ist.

Man könnte nun bei oberflächlicher Betrachtung glauben, das dasselbe auch für die Kohlenstoffatome 1 und 2 gelten müsse. In Wirklichkeit findet aber gerade das Gegentheil statt.

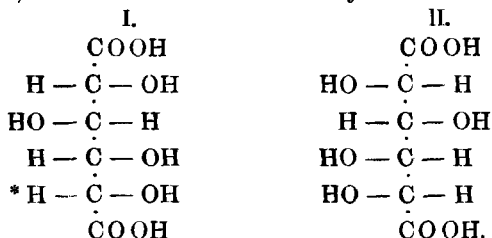
Mit Hülfe des Modells erkennt man leicht, dass beim Kohlenstoffatom 2 das Zeichen wechselt, je nachdem man es mit 1 oder 3 vergleicht.

Da also der obige Ausdruck für die Configuration des Traubenzuckers zweideutig ist, so scheint es mir zweckmässig, denselben durch folgende Bilder zu verdeutlichen.

Man construirt zunächst mit Hülfe der so bequemen Friedländer'schen Gummimodelle¹⁾ die Moleküle der Rechtsweinsäure, Linksweinsäure und inactiven Weinsäure und lege dieselben derart auf die Ebene des Papiers, dass die vier Kohlenstoffatome in einer geraden Linie sich befinden und dass die in Betracht kommenden Wasserstoffe und Hydroxyle über der Ebene des Papiers stehen. Durch Projection erhält man dann folgende Zeichnungen:

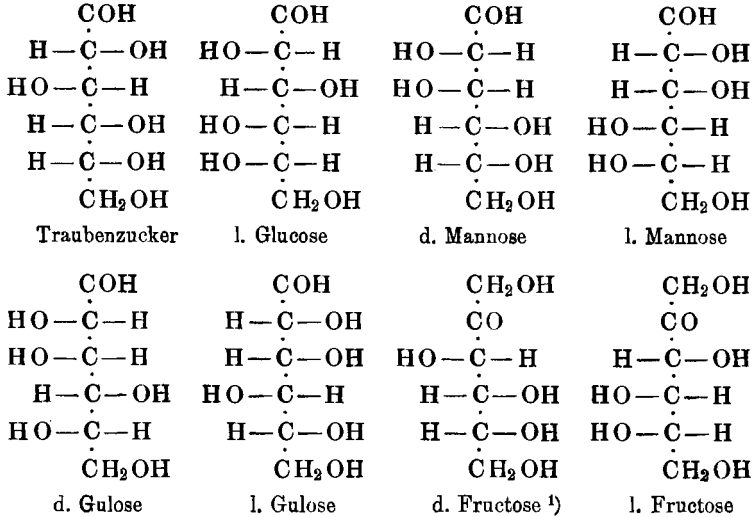


Verfährt man in der gleichen Weise mit den Modellen für d. und l. Zuckersäure, so resultiren die beiden Projectionen:

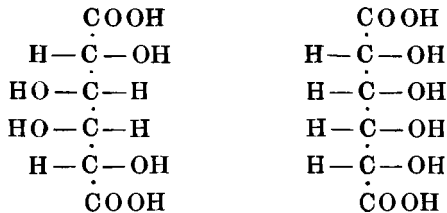


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 572.

Ich wähle wieder willkürlich für die d. Zuckersäure die Form I, wobei es natürlich unentschieden bleibt, ob bei dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom die Reihenfolge von Hydroxyl und Wasserstoff im Sinne des Uhrzeigers oder umgekehrt statthat. Dann ergeben sich für Traubenzucker und seine Isomeren folgende Formen:



Schliesslich gebe ich noch aus der Dulcitreihe die Formeln für die beiden inactiven zweibasischen Säuren, welche höchst wahrscheinlich in der Schleimsäure und Alloschleimsäure vorliegen:



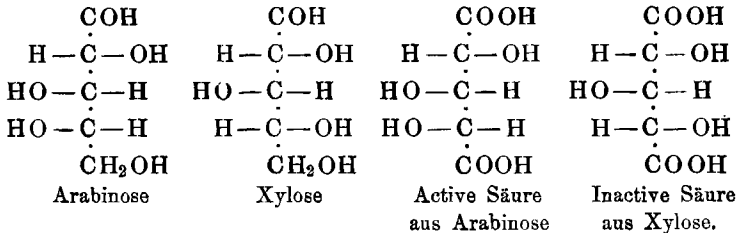
Mit Hilfe der Projectionen lassen sich leicht die Modelle der betreffenden Moleküle reconstruiren.

Diese Bezeichnungsweise kann ferner ohne Weiteres einerseits auf die Pentosen, andererseits auf die Heptosen, Oktosen u. s. w., bei

¹⁾ Diese Projectionen haben trotz der scheinbaren Aehnlichkeit selbstverständlich eine ganz andere Bedeutung, als die Formeln, welche Hr. O. Löw vor einigen Jahren (diese Berichte XXI, 473) versuchsweise für Fruchtzucker construirte; denn die letzteren sind aus ganz anderen und offenbar falschen Voraussetzungen hervorgegangen.

welchen die Zweideutigkeit der alten Zeichen + und — stetig wächst, übertragen werden.

So erhält man für die beiden bisher bekannten Pentosen und die daraus entstehenden Trioxylglutarsäuren entsprechend der früheren Darlegung folgende Projectionen:

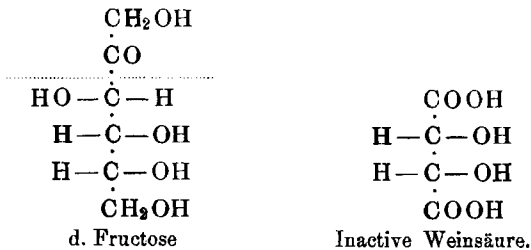


Die Vortheile der neuen Formeln treten besonders zu Tage bei der Betrachtung derjenigen Reactionen, welche eine Vermehrung oder Verminderung der asymmetrischen Kohlenstoffatome zur Folge haben.

Als Beispiel möge die

Oxydation des Fructozuckers

dienen. Nach den Beobachtungen von Kiliani¹⁾ liefert derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure neben Glycolsäure die inactive Weinsäure. Die Bildung der letzteren lässt sich mit den oben entwickelten Formeln schematisch sehr einfach darthun:



Ueber die Verwandlung der anderen Zuckerarten oder der zugehörigen Säuren in Weinsäure oder ihre Isomeren liegen keine genügend sicheren Angaben vor. Ich werde deshalb selbst diese Versuche in Angriff nehmen.

Die Methode, welche zur Feststellung der Configuration der Zuckerarten geführt hat, dürfte m. m. auch bei anderen Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen anwendbar sein. Dahin gehören u. A. verschiedene Substanzen der Terpengruppe.

Ich habe bereits einmal²⁾ den Versuch gemacht, eine Parallele zwischen den Mannonsäuren und Gluconsäuren einerseits und den von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2530.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3637.

Wallach aus Rechts- und Links-Limonen gewonnenen vier isomeren Nitrolaminen zu ziehen.

Diese Erklärung glaubt Hr. Wallach¹⁾ als »nicht wohl anwendbar« bezeichnen zu müssen, weil schon in den Nitrosochloriden dieselben asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten seien, wie in den Nitrolaminen. Dem gegenüber mache ich darauf aufmerksam, dass gerade bei den Halogenderivaten die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms am allerwenigsten zu beobachten ist. Wir finden im Gegentheil, dass die Asymmetrie scheinbar verschwindet, wenn z. B. Hydroxyl durch Halogen ersetzt wird. So entsteht aus der Aepfelsäure inactive Monobrombernsteinsäure²⁾ und aus der activen Mandelsäure die inactive Phenylchlor- oder Bromessigsäure³⁾.

Es wäre mithin wohl möglich, dass aus demselben Limonennitrosochlorid zwei verschiedene Nitrolamine in der angedeuteten Weise entstehen. Ich stimme aber Hrn. Wallach darin gern bei, dass diese Frage nur dann eine reale Bedeutung hat, wenn die betreffenden Nitrolamine durch die weitere Untersuchung als structuridentisch erkannt werden.

433. Adolf Baeyer: Ueber die Beziehungen des Succinyl- bernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem ich gefunden hatte⁴⁾, dass das Phloroglucin sich unter Einwirkung des Hydroxylamins in ein Derivat des Triketohexamethylens verwandelt, versuchte ich diese Umlagerung auch bei dem Paradioxyterephthalsäureäther zu bewerkstelligen. Als dies nicht gelang, führte ich diesen Aether durch Wasserstoffaddition in Succinylbernsteinsäureäther über⁵⁾, von dem durch Knorr und Bülow's Untersuchungen⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1563.

²⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 130, 21.

³⁾ Easterfield, Jour. chem. soc. 1891, 72.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 428.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 2053.