

Cauffmann, M., Cambria Ivon Co.,
 Johnstown, Pa. } (durch S. B. New-
 Newbury, W. B., Cornell University, } bury und W. B.
 Ithaca, N. Y. } Orndorff);
 Herbabey, Dr. Julius, Wien VII, Kaiserstrasse 73—75
 (durch Willgerodt und C. Elbs).

Der Vorsitzende:
 G. Kraemer.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

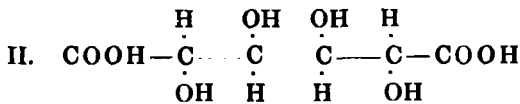
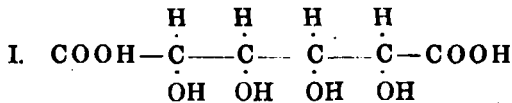
Mittheilungen.

181. Emil Fischer und Johann Hertz: Reduction der Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach dem Postulat der Theorie müssen unter den zehn zweibasischen Säuren der Hexosengruppe zwei inactive Systeme sein, deren Configuration durch die Projectionsformeln



dargestellt werden kann.

Dass die Schleimsäure eine von diesen Verbindungen sei, ist zuerst in der Broschüre von van't Hoff-Herrmann: »Die Lagerung der Atome im Raume«, S. 39 ausgesprochen worden. Wie unsicher indessen solche Betrachtungen bei der früheren mangelhaften Kenntniss der Zuckergruppe waren, beweist das Beispiel der Para-(Iso-)schleimsäure, welche an demselben Orte als die zweite inactive Säure angesprochen wird, inzwischen aber als das Lacton der Schleimsäure erkannt wurde.¹⁾ Später hat dann auch van't Hoff selbst

¹⁾ Emil Fischer, diese Berichte XXIV, 2141.

seine Ansicht offenbar geändert. Aus der Beobachtung von Bouchardat,¹⁾ dass der Dulcit einzelne active Derivate liefert, zieht er den Schluss, dass derselbe trotz seiner scheinbaren Inactivität ein optisch actives System sei.²⁾ Da nun der Dulcit in jeder Beziehung der Schleimsäure entspricht, so muss für letztere die gleiche Annahme gelten.

Rechnet man dazu noch als dritte Möglichkeit die insbesondere von Carlet³⁾ vertretene Anschauung, dass der Dulcit und mithin auch die Schleimsäure racemische Verbindungen seien, so sieht man, wie wenig bisher über die Configuration der so viel bearbeiteten Säure bekannt ist.

Da für den systematischen Ausbau der Zuckergruppe diese Unsicherheit beseitigt werden musste, so haben wir versucht, die Frage durch Reduction der Schleimsäure zu entscheiden. Wenn dieselbe ein durch räumliche Symmetrie inactives System ist, so darf man erwarten, dass beide Carboxyle in gleicher Weise an der Reduction theilnehmen. Entsteht dann durch letztere eine einbasische Säure, so muss dieselbe spaltbar sein, und jeder der beiden optischen Componenten muss bei der Oxydation wieder in Schleimsäure übergehen.

Wir haben nun in der That auf dem angedeuteten Wege eine inactive racemische Säure $C_6H_{12}O_7$ und durch weitere Reduction eine inactive Hexose erhalten. Die Säure lässt sich durch das Strychninsalz in die gewöhnliche Galactonsäure und ihr optisches Isomeres spalten, und der Zucker liefert bei partieller Vergärung durch Bierhefe die linksdrehende Galactose. Nach dem Drehungsvermögen der Zucker bezeichnen wir, wie in früheren Fällen, die verschiedenen optischen Isomeren als d., l. und i. Verbindungen.

Entsprechend der Bildungsweise wird die l. Galactose gerade so, wie es für die d. Verbindung bekannt ist, durch Oxydation in Schleimsäure und durch Reduction in Dulcit verwandelt.

Diese Resultate zeigen in unzweideutiger Weise, dass Schleimsäure und Dulcit durch den symmetrischen Bau des Moleküls inactiv sind, und die Beweisführung ist nicht allein im Prinzip neu, sondern sogar unabhängig von den herrschenden räumlichen Theorien.

Die hier benutzte Methode lässt sich m. m. zweifellos auch auf andere ähnlich constituirte Substanzen, z. B. die inactive Weinsäure übertragen.

Ferner ist man jetzt im Stande, alle bekannten Glieder der Dulcitgruppe: die beiden Galactonsäuren und Galactosen, die Talonsäure und Talose, sowie die Schleimsäure, Allo- und Taloschleim-

1) Ann. chim. phys. [4], 27.

2) Dix années dans l'histoire d'une théorie, S. 60.

3) Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1860, 250.

säure und schliesslich den Dulcit gegenseitig in einander umzuwandeln. Es genügt also, eine von diesen Verbindungen künstlich darzustellen, um die Synthese von allen zu verwirklichen.

Für die Reduction der Schleimsäure, welche selbst von Natriumamalgam nicht verändert wird, haben wir zuerst den neutralen Aethylester benutzt;¹⁾ aber die Ausbeute an einbasischer Säure beträgt hier nur einige Procent. Ungleich bessere Resultate gab das Schleimsäurelacton. Die Reaction verläuft dann in ähnlicher Weise wie bei der Zuckersäure.²⁾

Da das Schleimsäurelacton nach dem Verhalten gegen Alkali nur eine Lactongruppe hat und mithin ein unsymmetrisches Molekül ist, so musste sich durch die optische Prüfung schon hier feststellen lassen, ob die beiden Carboxyle der Schleimsäure in Bezug auf die Lactonbildung gleichberechtigt sind. Als wir die Versuche zuerst mit der käuflichen Schleimsäure ausführten, zeigte das Product stets eine schwache Rechtsdrehung; dagegen war dasselbe völlig inactiv, wenn die verwandte Schleimsäure zuvor sorgfältig gereinigt wurde. Dieselbe Bemerkung gilt für die durch Reduction entstehende einbasische Säure wie später ausführlich dargethan wird.

Aus dieser Beobachtung folgt, dass erstens das Schleimsäurelacton in der That als ein Gemisch von gleichen Theilen d. und l. Verbindung zu betrachten ist und dass ferner der gewöhnlichen Schleimsäure kleine Mengen von optisch activen Producten beigemischt sind. Wir machen aber besonders auf die Thatsache aufmerksam, weil sie vielleicht die Erklärung giebt für die Angabe von Bouchardat über die optische Activität einiger Dulciterivate. Die Drehungen, welche derselbe bei den Acetylproducten des Dulcits und Dulcicans beobachtete, sind durchweg sehr gering, und es wäre wohl möglich, dass dieselben gerade so wie bei unseren Versuchen durch eine Verunreinigung des Ausgangsmaterials veranlasst wurden.

Reduction des Schleimsäurelactons.

Die käufliche Schleimsäure, welche durch Oxydation des Milchsuckers mit Salpetersäure dargestellt wird, ist trotz ihres schönen Aussehens für den vorliegenden Zweck nicht rein genug. Sie enthält noch optisch active Producte unbekannter Zusammensetzung, welche die spätere Isolirung der einbasischen Säure sehr erschweren. Dieselben lassen sich leicht entfernen, wenn man die Schleimsäure in möglichst wenig heisser verdünnter Natronlauge löst, mit Thierkohle behandelt und das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle können nach dem

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 937.

²⁾ E. Fischer und O. Piloty, *ibid.* XXIV, 521.

Waschen mit kaltem Wasser direct für die Reduction benutzt werden. Bei dieser Reinigung erleidet man allerdings einen erheblichen Verlust durch die Bildung von leichtlöslichem Schleimsäurelacton; aber dasselbe kann durch Verdampfen der Mutterlauge mit überschüssiger Salzsäure in Schleimsäure zurückverwandelt werden.

150 g der gereinigten Schleimsäure werden mit der 60 fachen Menge Wasser gekocht, bis klare Lösung erfolgt und dann in Porcellanschalen auf $1\frac{1}{2}$ L eingedampft. Die Lösung wird nach dem völligen Erkalten von der auskrystallisirten Schleimsäure abfiltrirt und auf 0° abgekühlt.

Man trägt nun in dieselbe 100 g $2\frac{1}{2}$ procentiges Natriumamalgam ein und befördert die Wirkung desselben durch fortwährendes kräftiges Schütteln. Sobald das Amalgam verbraucht ist, wird die gleiche Menge wieder zugesetzt und die Flüssigkeit stets auf etwa 0° gehalten. Anfangs genügt die organische Säure, um das Alkali zu binden; später ist es nöthig, durch öfteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Lösung sauer zu halten. Die erste Phase der Reaction führt, wie früher schon erwähnt wurde, zur Bildung einer Aldehydsäure, welche durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung erkannt werden kann. Nach Verbrauch von ungefähr 800 g Natriumamalgam ist die Menge derselben so gross, dass 1 ccm der Lösung ungefähr 5 ccm der für quantitative Zwecke benutzten Fehling'schen Lösung entfärben. Später nimmt das Reductionsvermögen wieder ab, weil die Aldehydsäure durch weitere Reduction in einbasische Säure übergeht. Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird die Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung fortgesetzt und zwar so, dass man von Zeit zu Zeit den Ueberschuss des Alkalis mit Schwefelsäure neutralisirt. Die Operation wird unterbrochen, wenn zwölf Raumtheile der Flüssigkeit einen Raumtheil Fehling'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren. Bei fortwährendem kräftigem Umschütteln erfordert sie ungefähr 7 Stunden, wovon eine Stunde auf die Reduction in saurer Lösung trifft. Gewöhnlich wurden 2— $2\frac{1}{2}$ Kilo Amalgam verbraucht.

Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Lösung wird nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure bis zur Krystallisation des schwefelsauren Natrons eingedampft, dann mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass alle organischen Säuren in Freiheit gesetzt werden (auf die obige Menge 50 g concentrirte Schwefelsäure), und nun die wässrige Lösung mit der siebenfachen Menge heissem 96 procentigem Alkohol vermischt. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Natriumsulfat und der zum Theil ebenfalls gefällten Schleimsäure und verdampft die Mutterlauge unter zeitweisem Zusatz von Wasser, bis der Alkohol entfernt ist. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird mit überschüssigem reinem Baryumcarbonat eine halbe Stunde ge-

kocht, wobei sie sich schwach gelb färbt und die Schwefelsäure sowie der allergrösste Theil der noch in Lösung befindlichen Schleimsäure als Barytsalze ausfallen. Beim Verdampfen der Mutterlauge beginnt schon in der Wärme die Krystallisation des i. galactonsauren Baryts und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von weissen feinen Nadeln. Das Product wird nach einigen Stunden zur Entfernung der Mutterlauge auf porösen Thon gebracht und nach dem Austrocknen aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute an rohem Barytsalz betrug durchschnittlich 36 pCt. des angewandten Schleimsäurelactons. Durch Verarbeitung sämtlicher Mutterlaugen, insbesondere auch derjenigen, welche durch Auskochen der Thonteller gewonnen wird, erhält man noch weitere 9 pCt.

Hat man statt der reinen Schleimsäure das käufliche Präparat benutzt, so resultirt das Barytsalz beim Verdampfen als braun gefärbter Syrup, welcher erst durch Einimpfen von Krystallen zum Erstarren gebracht werden kann.

Reduction des Schleimsäurediäthyläthers.

20 g des reinen Aethers wurden in 800 g Wasser gelöst und die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit mit 2 $\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam unter häufigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Auch hierbei entsteht zuerst eine Aldehydsäure, welche Fehling's Lösung reducirt. Wenn 400 g Amalgam verbraucht waren, wurde die Reduction in schwach alkalischer Lösung fortgesetzt, bis eine Probe Kupfersalz kaum mehr reducirte. Nun wurde die genau neutralisirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, dann soviel Schwefelsäure zugegeben, dass die organischen Säuren in Freiheit gesetzt waren, und die Mischung in die achtfache Menge heissen Alkohols eingegossen. Nachdem aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat der Alkohol durch Wegdampfen entfernt war, wurde dasselbe mit überschüssigem Baryhydrat gekocht, um unzersetzten Schleimsäureäther zu zerstören. Durch diese Operation wird die Schwefelsäure und der allergrösste Theil der Schleimsäure als Barytsalz entfernt. Um den Rest der letzteren auszufällen, wurde das Filtrat erst durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und dann mit Bleicarbonat gekocht. Versetzt man nun die Mutterlauge in der Wärme mit einer Lösung von zweibasisch essigsäurem Blei und zerlegt den abfiltrirten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so hinterlässt das Filtrat einen noch immer gefärbten Syrup, welcher neben anderen Producten die gesuchte einbasische Säure enthält.

Zur Isolirung wurde dieselbe in das Phenylhydrazid verwandelt. Dasselbe scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die ziemlich concentrirte wässrige Lösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann die Lösung in der

Kälte stehen lässt. Das Präparat wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und zeigte dieselben Eigenschaften, wie das aus der reinen i. Galactonsäure erhaltene und später ausführlich beschriebene Product.

0.2092 g gaben bei 18° und 745 mm Druck 17.6 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_6$
N	9.52	9.79 pCt.

Die Ausbeute an reinem Hydrazid betrug nur 2 pCt. des angewandten Schleimsäureäthers.

In der Mutterlauge, welche beim Ausfällen der organischen Säuren mit basisch essigsaurem Blei bleibt, ist eine kleine Menge Dulcit enthalten; um denselben zu isoliren, wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zum Syrup verdampft und mit wenig Methylalkohol vermischt. Nach einiger Zeit fielen Krystalle aus, welche aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Dulcits zeigten. Die Menge desselben war aber sehr gering.

i. Galactonsäure.

Wird das reine Barytsalz in wässriger Lösung genau mit Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat verdampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher nach dem Erkalten zur harten Krystallmasse erstarrt.

Dieses Product, ein Gemisch von Säure und Lacton, ist inactiv, wenn man von ganz reiner Schleimsäure ausgegangen ist, enthält dagegen als Beimengung optisch active Substanzen, wenn man die rohe Schleimsäure verwandt hat.

Um das Galactonsäurelacton zu isoliren, löst man das Präparat in sehr wenig warmem Wasser (etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts). In der Kälte beginnt nach einigen Stunden die Krystallisation; nach mehreren Tagen wird die Masse auf der Pumpe möglichst stark abgesaugt und zuerst mit Alkohol, später mit Aceton gewaschen. Dieses Product ist inactiv, reagirt aber noch schwach sauer. Zur völligen Reinigung wurde es in viel reinem Aceton durch längeres Kochen am Rückflusskühler gelöst und die filtrirte Flüssigkeit etwa auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich das Lacton zum grösseren Theil in feinen Prismen ab, welche zu kugeligen oder warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind. Zur Analyse wurde dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2528 g gaben 0.3729 g Kohlensäure und 0.1313 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}O_6$
C	40.23	40.45 pCt.
H	5.77	5.62 „

Das Lacton schmilzt nicht ganz constant zwischen 122 und 125° ohne Zersetzung. Es reagirt völlig neutral und zeigt in 10procentiger

wässriger Lösung keine wahrnehmbare Drehung. In Wasser löst es sich sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer und in reinem Aceton oder Essigäther recht schwer.

Durch Salpetersäure wird es sehr leicht in Schleimsäure verwandelt.

0.5 g mit 2 cem Säure vom specifischen Gewicht 1.15 auf dem Wasserbade verdampft lieferten 0.35 g reine Schleimsäure, mithin 59 pCt. der Theorie.

Charakteristisch für die Säure sind das Baryum-, Calcium- und Cadmiumsalz, sowie das Phenylhydrazid.

Das früher erwähnte Baryumsalz, welches für die Isolirung der Säure benutzt wurde, lässt sich auch aus dem Lacton durch Kochen mit kohlenurem Baryt bereiten. Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung krystallisirt es in der Kälte in sehr feinen biegsamen Nadeln, welche vielfach zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen sind. Die Analysen des bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparats stimmen am besten auf die Formel



- I. 0.2113 g gaben 0.1936 g Kohlensäure und 0.0941 g Wasser.
 II. 0.1943 g gaben 0.1779 g Kohlensäure und 0.0831 g Wasser.
 III. 0.3938 g gaben 0.1622 g Baryumsulfat.
 IV. 0.1705 g gaben 0.0691 g Baryumsulfat.

	Gefunden				Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	24.99	24.97	—	—	25.17 pCt.
H	4.95	4.75	—	—	4.72 »
Ba	—	—	24.23	23.83	23.95 •

Die directe Bestimmung des Krystallwassers ist leider nicht möglich; denn das Salz verliert bei 140° noch nicht an Gewicht und bei höherer Temperatur färbt es sich unter beginnender Zersetzung gelb.

Das Kalksalz entsteht unter denselben Bedingungen wie die Baryumverbindung und fällt aus der concentrirten Lösung langsam als farbloses Pulver aus, welches unter dem Mikroskop als kurze Prismen erscheint. Das krystallisirte Präparat ist dann in heissem Wasser recht schwer löslich. Zur völligen Auflösung verlangt es 40—45 Theile kochenden Wassers, und die Flüssigkeit muss wieder stark abgedampft werden, bevor in der Kälte die Krystallisation eintritt. Dieselbe Erscheinung beobachtet man öfters bei racemischen Salzen. An der Luft getrocknet, verliert die Verbindung bei 100° nur wenig an Gewicht, enthält aber dann noch Krystallwasser. Die Analysen stimmen auch hier am besten auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$.

- I. 0.2189 g gaben 0.2435 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.
 II. 0.2207 g gaben 0.0615 g Calciumsulfat.
 III. 0.1304 g gaben 0.0369 g Calciumsulfat.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca + 2\frac{1}{2} H_2 O$
C	30.34	—	—	30.32 pCt.
H	5.73	—	—	5.68 »
Ca	—	8.20	8.32	8.42 »

Die directe Bestimmung des Krystallwassers ist hier ebensowenig möglich, wie bei der Baryumverbindung.

Durch die geringe Löslichkeit in heissem Wasser unterscheidet sich das inactive Salz von den activen Verbindungen, welche schon von der doppelten Menge heissem Wasser leicht aufgenommen werden. Diese Beobachtung ist bei der später beschriebenen Spaltung der i. Galactonsäure in die optischen Componenten verwerthet worden.

Das Cadmiumsalz wird am besten durch Kochen des Lactons in wässriger Lösung mit reinem Cadmiumhydroxyd dargestellt. Verwendet man zu viel Base, so entsteht ein unlösliches basisches Salz; aber dasselbe kann leicht durch Einleiten von Kohlensäure wieder in die neutrale Verbindung übergeführt werden. Verdampft man die wässrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, so scheidet sich in der Kälte das Salz zum grössten Theil in meist kugelförmig verwachsenen Nadeln ab.

0.1759 g des bei 100^0 bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben 0.0704 g Cadmiumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6 H_{11} O_7)_2 Cd + H_2 O$
Cd	21.55	21.54 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich.

Phenylhydrazid. Erhitzt man das Lacton in 20procentiger wässriger Lösung mit der gleichen Menge Phenylhydrazin eine Stunde auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Erkalten das Hydrazid krystallinisch ab. Dasselbe wird aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und bildet dann farblose, meist sternförmig verwachsene Nadeln.

0.2271 g gaben 0.4200 g Kohlensäure und 0.1361 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12} H_{18} N_2 O_6$
C	50.44	50.34 pCt.
H	6.66	6.29 »

Die Verbindung ist dem Phenylhydrazid der d. Galactonsäure¹⁾ sehr ähnlich. Sie schmilzt beim raschen Erhitzen nicht ganz constant gegen 205^0 unter Zersetzung.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2731.

i. Galactose.

Handelt es sich um die Darstellung des reinen krystallisirten Zuckers, so muss man das völlig inactive Lacton verwenden. Dasselbe wird auf die bekannte Art in 10procentiger kalter wässriger Lösung mit Natriumamalgam unter fortwährendem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reducirt. Man unterbricht die Operation, wenn die 9fache Menge Amalgam¹⁾ verbraucht ist. Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Lösung wird dann mit Natronlauge übersättigt, um alles unveränderte Lacton in Säure zu verwandeln, und nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Zu der heissen Lösung fügt man nun langsam soviel heissen absoluten Alkohol, bis das Gemisch 85 pCt. desselben enthält und filtrirt nach dem Erkalten.

Die Natronsalze, welche noch Zucker enthalten, müssen wieder in wenig heissem Wasser gelöst und in der gleichen Weise durch Alkohol gefällt werden. Nöthigenfalls wiederholt man diese Operation zum dritten Mal. Die vereinigten alkoholischen Filtrate hinterlassen beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher den Zucker, unreinigt durch Natronsalze, enthält.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich die i. Galactose in feinen Krystallen ab. Um dieselben vom Syrup zu trennen, wird das Gemisch mit Methylalkohol verrieben, filtrirt und mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen. Das Product enthält noch Asche. Es wird durch längeres Kochen in viel absolutem Alkohol gelöst, wobei ein Theil der unorganischen Beimengungen zurückbleibt. Verdampft man das Filtrat bis zur beginnenden Trübung, so fällt beim Abkühlen ein flockiger Niederschlag, welcher abermals ziemlich viel Natrium enthält. Derselbe wird nach einigen Stunden abfiltrirt und das Filtrat in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Im Laufe von einigen Tagen scheidet sich dann der Zucker in harten, farblosen Krystallkrusten ab, welche nur noch Spuren von unorganischer Materie enthalten. Das Präparat wurde filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0.2081 g gaben 0.3020 g Kohlensäure und 0,1256 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6 H_{12} O_6$
C	39.6	40.00 pCt.
H	6.70	6.67 »

¹⁾ Der Verlauf der Reaction ist hier wie in allen ähnlichen Fällen abhängig von der Beschaffenheit des Natriumamalgams. Dasselbe wird am besten in Porcellanmörsern aus möglichst reinem Quecksilber dargestellt. Dieselbe Erfahrung hat nach privater Mittheilung Herr A. von Baeyer bei anderen Reductionen gemacht. (Vgl. auch Aschan, diese Berichte XXIV, 1865.)

Die Substanz schmilzt nicht ganz constant zwischen 140 und 142° , also beträchtlich niedriger wie die active Galactose. Sie ist optisch völlig inactiv. Die Krystallform ist wenig charakteristisch.

Ob der inactive Zucker eine racemische Verbindung oder nur ein mechanisches Gemenge der beiden activen Galactosen ist, bleibt vorderhand unentschieden. Denn die Krystallform war nicht festzustellen und die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist, wie die Untersuchung der beiden Gulonsäurelactone gezeigt hat, ebensowenig Ausschlag gebend. Für die praktische Behandlung solcher Stoffe ist das übrigens gleichgültig. Der Zucker ist nicht allein selbst inactiv, sondern liefert auch nur inactive Derivate.

Das Phenylhydrazon ist der entsprechenden Verbindung der activen Zucker sehr ähnlich. Es scheidet sich nach einiger Zeit als Krystallbrei ab, wenn man eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung des Zuckers mit freiem oder essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Es bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 158 — 160° schmelzen und sich dabei dunkel färben.

Das Phenyllosazon, auf bekannte Weise dargestellt, ist wiederum dem Derivat der d. Galactose zum Verwechseln ähnlich. Einen Unterschied haben wir nur im Schmelzpunkt beobachtet. Während die d. Verbindung bei raschem Erhitzen gegen 195° unter Zersetzung schmilzt, tritt dieselbe Erscheinung bei dem inactiven Osazon erst gegen 206° , mithin 11° höher ein.

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem Osazon, welches früher aus dem Oxydationsproduct des Dulcits gewonnen wurde¹⁾ und welches nach seiner Entstehungsweise aus dem inactiven Dulcit ebenfalls als i. Galactosazon betrachtet werden muss. Der höhere Schmelzpunkt deutet darauf hin, dass dieses Osazon eine wahre racemische Verbindung ist.

Gährung der i. Galactose. Durch Bierhefe wird der Zucker in wässriger Lösung nur partiell vergohren, wobei die d. Verbindung verschwindet.

Spaltung der i. Galactonsäure.

Dieselbe gelingt gerade so wie bei der i. Mannonsäure durch Krystallisation der Strychninsalze. Für die Bereitung der letzteren wurden 20 g des Lactons in 600 ccm 70procentigem Alkohol gelöst und nach Zugabe von 50 g fein gepulvertem Strychnin ungefähr eine Stunde gekocht, bis der grösste Theil der Base ebenfalls in Lösung gegangen war. Verdampft man nun das Filtrat unter Zusatz von

¹⁾ E. Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 3390.

Wasser, bis der Alkohol verjagt ist, so fällt das überflüssige Strychnin aus, und die zum dünnen Syrup eingedampfte Mutterlauge scheidet beim Erkalten sehr bald feine weisse Nadeln ab, welche zum grösseren Theil d. galactonsaures Strychnin sind. Die Masse wird nach 24 Stunden auf der Saugpumpe filtrirt, und die weiter concentrirte Mutterlauge liefert beim längeren Stehen eine zweite Krystallisation desselben Präparats. In dem nun bleibenden Syrup ist vorzugsweise die Strychninverbindung der l. Galactonsäure enthalten.

Das krystallisirte Salz wird aus heissem Aethyl- oder Methylalkohol umkrystallisirt und bildet lange farblose Nadeln, welche in warmem Wasser leicht löslich sind. Dasselbe wurde durch Barytwasser zersetzt, das ausgeschiedene Strychnin filtrirt, der Rest desselben ausgeäthert und schliesslich der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher sehr stark nach links drehte. Derselbe ist ein Gemisch von viel d. Galactonsäure resp. ihrem Lacton mit wenig l. Verbindung. Um die letztere vollständig zu entfernen, verwandelt man das Product durch Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat in das Kalksalz. Wird das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft, so krystallisirt bei längerem Stehen ein Gemisch von d. galactonsaurem und i. galactonsaurem Kalk, welches filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird.

Die beiden Salze können nun wegen ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem Wasser leicht getrennt werden. Kocht man nämlich das Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so bleibt das inactive Salz zum grössten Theil zurück, während die d. Verbindung völlig in Lösung geht und aus dem Filtrat beim längeren Stehen allein auskrystallisirt.

Das letztere besass alle Eigenschaften des d. galactonsauren Kalks. Im lufttrockenen Zustande verlor es beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtsconstanz 14.5 pCt. Wasser, während eine Controlprobe mit reinem d. galactonsaurem Kalk 15.1 pCt. gab. Entscheidend ist die optische Probe. Erwärmt man das Salz mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Salzsäure, so verwandelt sich die in Freiheit gesetzte d. Galactonsäure zum grössten Theil in das stark nach links drehende Lacton. Ein solcher Versuch ist von Schnelle und Tollens¹⁾ beschrieben. Wir haben denselben vergleichsweise mit dem durch die Strychninspaltung erhaltenen Präparat und einem zweiten, aus gewöhnlicher Galactose bereiteten Product angestellt.

Je 0.5 g der beiden Salze wurde in 5 ccm Salzsäure von 1.82 pCt. gelöst und die Flüssigkeit eine halbe Stunde im geschlossenen Rohr im

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2991.

Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten drehte die Lösung des durch Strychninspaltung gewonnenen Salzes im 1 dm-Rohr 5.0° und die Controlprobe 4.9° nach links. Die Uebereinstimmung ist so vollkommen, wie man es nicht besser bei derartigen Versuchen erwarten kann. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass auf dem angegebenen Wege aus dem inactiven Lacton reine d. Galactonsäure erhalten wird. Zum Ueberfluss haben wir noch das Phenylhydrazid der Säure dargestellt und mit der bekannten Verbindung identificirt.

In ähnlicher Weise wurde die l. Galactonsäure isolirt. Sie befindet sich in den Mutterlaugen, welche nach dem Auskrystallisiren des d. galactonsauren Strychnins bleiben. Nachdem in der oben beschriebenen Weise das Strychnin durch Barythydrat und der Baryt durch Schwefelsäure entfernt ist, wird die Lösung zunächst mit Thierkohle entfärbt und dann durch Kochen mit Calciumcarbonat neutralisirt. Das zum Syrup verdampfte Filtrat scheidet in der Kälte eine Krystallmasse ab, welche jetzt ein Gemenge von l. galactonsaurem und i. galactonsaurem Kalk ist. Beim Auskochen mit der doppelten Menge Wasser bleibt wieder das letztere zum grössten Theil zurück und aus dem Filtrat scheidet sich beim längeren Stehen die l. Verbindung in hübsch ausgebildeten fünfseitigen Tafeln ab. Dieselben werden durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Salz ist der d. Verbindung in Krystallform und Löslichkeit ausserordentlich ähnlich. An der Luft getrocknet verlor es beim Erhitzen auf 100° bis zur Gewichtsconstanz 15.00 pCt. Wasser, während für die d. Verbindung 15.1 pCt. gefunden wurden. Für die optische Probe wurden 0.2000 g des getrockneten Salzes in 4 ccm Salzsäure von 0.91 pCt. gelöst, im geschlossenen Rohr eine halbe Stunde im Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten im 1 dm Rohr geprüft. Die Ablenkung betrug 2.71° nach rechts.

Die starke Rechtsdrehung wird offenbar durch die Bildung von l. Galactonsäurelacton veranlasst. Der Werth ist noch etwas grösser als die Linksdrehung, welche bei dem gleichen Versuch mit d. galactonsaurem Kalk beobachtet wurde.

Unser Material reichte leider nicht aus, um die reine krystallisirte Säure oder ihr Lacton, welche bekanntlich auch in der d. Reihe ziemlich schwer zu gewinnen sind, darzustellen. Da aber das Kalksalz alle Eigenschaften einer reinen Verbindung besass, so halten wir die Aufgabe, aus der inactiven Galactonsäure durch Spaltung die beiden optischen Componenten in reinem Zustand zu gewinnen, für gelöst. Zur weiteren Charakterisirung der l. Galactonsäure haben wir noch das Cadmiumsalz und das Phenylhydrazid bereitet. Sie sind wiederum den Verbindungen der d. Reihe zum Verwechseln ähnlich.

I. Galactose.

Dieselbe wird am bequemsten durch Gährung des inactiven Zuckers gewonnen. Man kann für ihre Bereitung direct das rohe i. Galactonsurelacton verwenden, welches aus dem Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Abdampfen erhalten wird. Dieses Product wird in derselben Weise, wie zuvor bei der i. Galactose beschrieben ist, reducirt und der Zucker von den Natronsalzen durch Alkohol getrennt. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zurückbleibende Syrup wird dann in zehn Theilen Wasser gelöst und mit frischer, gewaschener, gut wirkender Bierhefe versetzt. Bleibt die Mischung im Brutkasten bei 30° stehen, so beginnt nach 1 bis 2 Stunden die Entwicklung von Kohlensäure. Nach 5—6 Tagen ist in der Regel die Gährung beendet. Die Lösung wird nun filtrirt, zur völligen Reinigung mit etwas Thierkohle gekocht, abermals filtrirt und zum Syrup eingedampft. Der letztere scheidet im Laufe von 12—15 Stunden den grössten Theil der i. Galactose in kleinen Krystallen ab. Das Product wird durch Absaugen von dem braunen Syrup getrennt, sorgfältig mit Methylalkohol gewaschen und in verdünnter wässriger Lösung bis zur Entfärbung mit reiner Thierkohle behandelt. Beim Verdampfen der Lösung bleibt jetzt ein farbloser Syrup, welcher sehr bald krystallinisch erstarrt.

Um den mit Methylalkohol verriebenen und filtrirten Zucker aschenfrei zu erhalten, löst man ihn durch längeres Kochen in viel absolutem Alkohol. Wird diese Lösung bis zur beginnenden Trübung eingedampft und dann abgekühlt, so scheidet sich ein Theil der unorganischen Beimengungen als flockiger Niederschlag aus und aus dem Filtrat krystallisirt bei längerem Stehen der Zucker in farblosen harten Krusten. Um die letzten Spuren von Asche zu entfernen, muss die Krystallisation aus Alkohol mehrmals wiederholt werden. Das reinste Preparat zeigte beim Erhitzen dasselbe Verhalten wie die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirte d. Galactose. Wir fanden in beiden Fällen den Schmelzpunkt bei 162—63° (uncorr.)

Ueber den Schmelzpunkt der d. Galactose sind die Angaben sehr verschieden. Die höchste Zahl — 168° — fand von Lippmann¹⁾. Wir wollen die Richtigkeit derselben nicht bestreiten; aber es scheint schwierig zu sein, den Zucker in dieser Reinheit zu gewinnen. Unser Vorrath an i. Galactose war dafür zu gering.

Für ein aus Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Product wurde die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ gefunden.

0.2046 g gaben 0.2993 Kohlensäure und 0.1297 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}O_6$
C	39.90	40.00 pCt.
H	7.04	6.67 „

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3335.

In optischer Beziehung verhält sich die l. Galactose der d. Verbindung sehr ähnlich. Sie zeigt wie jene starke Birotation, dreht aber selbstverständlich nach links. Die quantitativen Bestimmungen haben allerdings keine völlige Uebereinstimmung ergeben. Für d. Galactose wird die specifische Drehung bei frisch bereiteten 10 procentigen Lösungen auf + 130 bis 140°, und als Endwerth + 81.5° angegeben. Wir fanden bei einer 10 procentigen Lösung 8 Minuten nach der Auflösung $[\alpha]_D = -120^\circ$ und als Endwerth -73.6° . Ein zweites, nochmals umkrystallisirtes Präparat gab als Endwerth -74.7° . Da wir im Ganzen nur 5 g Zucker besaßen, so war es nicht möglich, denselben durch wiederholte Krystallisation aus Wasser oder Alkohol soweit zu reinigen, dass die optischen Beobachtungen als fehlerlos anzusehen wären. Wir können deshalb obige Zahlen nur als Annäherungswerthe betrachten; jedenfalls genügen dieselben, um die Verbindung als optischen Antipoden der gewöhnlichen Galactose zu kennzeichnen, und mit Rücksicht auf so viele andere Fälle optischer Isomerie zweifeln wir nicht daran, dass die ganz reine l. Galactose sowohl im Schmelzpunkt wie im Drehungsvermögen mit der d. Verbindung völlige Uebereinstimmung zeigen wird.

Für die leicht zu reinigenden Hydrazinverbindungen haben wir dies bereits feststellen können.

Das Phenylhydrazon, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, schmilzt wie die d. Verbindung bei 158—160° und dreht in wässriger Lösung ebenso stark nach rechts wie jene nach links¹⁾. Ebenso sind die Phenyllosazone der d. und l. Galactose in Aussehen und Löslichkeit nicht zu unterscheiden und schmelzen unter gleichen Bedingungen beim raschen Erhitzen gleichzeitig zwischen 192 und 195° (uncorr.) unter Gasentwicklung. Dieselben können auch auf optischem Wege nicht unterschieden werden, weil sie in der verdünnten Lösung, welche man wegen der Färbung für den Versuch benutzen muss, keine wahrnehmbare Ablenkung hervorrufen.

Verwandlung der l. Galactose in Schleimsäure.

Verdampft man eine Lösung des Zuckers in der 12fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 auf dem Wasserbade, so scheidet sich sehr bald Schleimsäure ab, welche durch die geringe Löslichkeit und den Schmelzpunkt identificirt wurde. Die Ausbeute derselben betrug 50 pCt. des Zuckers, obschon von letzterem nur 0.4 g für den Versuch verwandt wurden. Bei Anwendung von grösseren Mengen dürfte dieselbe wohl auf den gleichen Werth (75 pCt.) steigen, welchen Rischbiet und Tollens²⁾ für d. Galactose gefunden haben.

¹⁾ Ueber das Drehungsvermögen und die Löslichkeit des d. Galactosephenylhydrazons werden später nähere Angaben gemacht werden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 187.

Bisher hat man bei der Untersuchung complicirterer Kohlenhydrate die Bildung von Schleimsäure als Reaction zum Nachweis der gewöhnlichen Galactose benutzt. Durch die vorliegende Beobachtung verliert die Probe an Sicherheit; denn es ist wohl möglich, dass auch die l. Galactose in Form complicirterer Anhydride im Pflanzenreich vorkommt. Zum sicheren Nachweis der gewöhnlichen Galactose wird es mithin nöthig sein, den Zucker selbst oder das leicht zu isolirende Phenylhydrazon optisch zu prüfen. Für die Unterscheidung der beiden Zucker kann aber ausserdem die Gährprobe benutzt werden.

Verwandlung der l. Galactose in Dulcitol.

Die Reduction des Zuckers durch Natriumamalgam geht in 10procentiger wässriger Lösung bei Zimmertemperatur rasch von statten, wenn man die Wirkung des Amalgams durch fortwährendes Schütteln unterstützt. Es ist vortheilhaft, die Reaction anfangs in schwach schwefelsaurer, zum Schluss in schwach alkalischer Lösung verlaufen zu lassen. Sie ist beendet, wenn die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr verändert. Man erreicht diesen Punkt leicht im Laufe von 2—3 Stunden. Zur Isolirung des Dulcits wird die filtrirte und mit Schwefelsäure genau neutralisirte heisse Lösung mit so viel warmem Alkohol versetzt, dass das Gemisch 80procentig ist. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung beginnt schon in der Wärme die Krystallisation des Dulcits.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt besass das Präparat alle Eigenschaften der natürlichen Verbindung. Trotzdem für den Versuch nur 1.5 g Zucker verwandt wurden, betrug die Ausbeute mehr als 50 pCt. der Theorie.

182. G. Walter: Ueber die Oxydation des Benzoyltetrahydrochinaldins und über einige Nitroderivate desselben.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. März.)

Die Oxydation von Chinolin und Chinolinabkömmlingen mittelst Kaliumpermanganats in wässriger, saurer oder alkalischer Flüssigkeit führt bald zur Sprengung des Pyridin-, bald des Benzolkerns. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse der bezüglichen, von den verschiedensten Forschern ausgeführten Oxydationen führte M. v. Miller ¹⁾ zu der Ansicht, dass der ursprünglich dem Benzol-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1900.