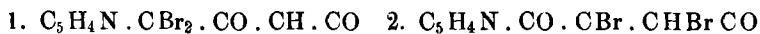




$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$   
 für Dibromcotinin.

$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$



$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$   
 für Dibromticonin.

$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$

Diese Formeln werden der Bildung von Methylamin und Oxalsäure resp. Malonsäure durch Wasseraddition ebenso gerecht wie die von Pinner aufgestellte, haben aber vor dieser den Vorzug, dass die Aufspaltung durch nascirenden Wasserstoff viel leichter erklärlich erscheint, als bei Annahme eines beständigen Pyrrolidinkerns.

Dass in den Formeln für Dibromcotinin und Dibromticonin die Bromatome verschieden gruppirt sind, ist um so weniger ein Hinderniss, als Pinner selbst nicht im Stande war, aus Dibromcotinin Dibromticonin zu erhalten.

Die aus salzsaurem Octohydronicotin durch Abspaltung von Chlormethyl erhaltene Base scheint secundär-primärer Natur zu sein, und ich hoffe, dieselbe in einen Alkohol überführen zu können. Versuche zu diesem Zweck sind im Gange, ebenso die Untersuchung des nach Abspaltung von Chlormethyl aus Nicotin selbst hinterbleibenden Rückstandes.

### 126. Emil Fischer. Ueber Adonit, einen neuen Pentit.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. März.]

Vor einigen Wochen sandte mir Hr. E. Merck in Darmstadt ein schön krystallisiertes Präparat, welches aus Adonis vernalis gewonnen war und deshalb von ihm Adonit genannt wurde. Die Eigenschaften desselben sind in dem Jahresbericht derselben Firma für 1892 beschrieben. Da diese Monographie nicht zu der allgemein zugänglichen Litteratur gehört, so lasse ich mit Einwilligung des Hrn. Merck die betreffende Mittheilung hier wörtlich folgen.

»Der reine Adonit ist in Wasser ungemein leicht löslich, die Lösung schmeckt anfänglich süß, doch verschwindet der Eindruck des Süßens rasch und hinterlässt auf der Zunge ein gewisses, stumpfes Gefühl. Aus concentrirten wässrigen Lösungen erhält man derbe, centimetergrosse, wasserklare Prismen; aus Alkohol, worin Adonit nur in der Wärme leicht löslich ist, kurze, weisse Nadeln, die sich nicht in Aether und Petroläther lösen. Sowohl die aus Wasser wie

aus Alkohol erhaltene Substanz schmilzt bei  $102^{\circ}\text{C}$ ., beginnt jedoch schon bei  $99^{\circ}\text{C}$ . zusammenzubacken. Durch stundenlanges Erhitzen im Luftbad zunächst bei  $95^{\circ}\text{C}$ ., dann bei  $105^{\circ}\text{C}$ . und schliesslich bei  $115^{\circ}\text{C}$ . findet keine Gewichtsabnahme, sondern eine etwa  $\frac{1}{3}$  pCt. betragende, constant bleibende Gewichtszunahme statt, die vielleicht auf eine geringe Sauerstoffaufnahme im Augenblick des Schmelzens zurückzuführen ist. Trotz dieser Gewichtszunahme bleibt die geschmolzene Substanz völlig wasserhell und krystallisirt nach dem Erkalten zu einem Kuchen, der, gepulvert, genau wie die ursprünglichen Krystalle bei  $102^{\circ}\text{C}$ . schmilzt. Der Adonit enthält demnach kein Krystallwasser, er besitzt neutrale Reaction, reducirt nicht Fehling'sche Lösung, bräunt nicht wässrige Alkalien und löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen zu einer wasserhellen Flüssigkeit auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt Adonit und entwickelt bei stärkerer Hitze schwach an Caramel erinnernde Dämpfe, welche mit blauer Flamme, ohne Hinterlassung irgendwie erheblicher Mengen von Kohle, verbrennen. Im Kölbchen erhitzt, beginnt die geschmolzene Masse bei ca.  $140^{\circ}\text{C}$ . in's Sieden zu kommen, das Thermometer steigt dann rasch bis gegen  $280-290^{\circ}\text{C}$ . Während der Destillation spaltet sich Wasser ab, dabei geht ein gelbliches Oel über, welches in Wasser und Weingeist löslich ist und stark sauer reagirt, der Körper lässt sich daher bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt destilliren.

Der Adonit ist optisch inaktiv und enthält keinen Stickstoff. Die Analyse lieferte Zahlen, die gut auf einen Körper von der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$  stimmen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

	Procente: C	--	39.47,	H	—	7.90.
Gef.	»	»	39.30, 39.53,	»	8.08,	8.28.

Demnach dürfte ein bis jetzt unbekannter, fünfatomiger Alkohol vorliegen.

Hieran anknüpfend sei erwähnt, dass Podwyssozki angiebt, er habe aus *Adonis vernalis* eine in prachtvollen Prismen krystallisirende Zuckerart »Adonidodulcit« erhalten. Eine ausführliche Publication stellte der Verfasser (der, wie bekannt, vor einigen Monaten gestorben ist) in Aussicht, dieselbe ist aber meines Wissens nicht erschienen. Die erwähnte vorläufige Mittheilung scheint im Original in einer russischen Zeitschrift (vielleicht *Med. Obozr.*) publicirt worden zu sein, mir sind nur Referate hierüber zugänglich, welche die verschiedenlichsten Zeitschriften gebracht haben<sup>1)</sup>. In keinem

<sup>1)</sup> Z. B. *Archiv. d. Pharmacie* 1889, S. 141; *Pharmac. Zeitung* 1888, S. 856; *Pharmac. Zeitschr. f. Russl.* 1888, S. 617; *Pharm. Journ. et Transact.* III, No. 958 etc.

dieser Referate befinden sich jedoch nähere Angaben über Formel, Schmelzpunkt, chemisches Verhalten etc., es scheint mir demnach, als ob der Adonidodulcit nur oberflächlich beschrieben und seiner Natur nach wenig erkannt wurde. Ich bin demnach auch nicht in der Lage, entscheiden zu können, ob derselbe mit Adonit identisch ist oder nicht.

Beide Posten der von mir verarbeiteten Adonis vernalis waren annähernd im gleichen Stadium des Wachstums gesammelt worden, sie wiesen beide Blüten und grüne Samen auf und enthielten ca. 4 pCt. Adonit.

In Bezug auf das physiologische Verhalten des Adonits hatte Hr. Prof. Kobert die Güte, mir briefliche Mittheilungen zu machen. Danach ist Adonit ohne specifische Wirkung auf den thierischen Lebensprocess.«

Anknüpfend an diese Beobachtungen des Hrn. Merck habe ich alsbald mit dem mir in reichlicher Menge zur Verfügung gestellten Material einige Versuche ausgeführt, welche nicht allein die oben ausgesprochene Vermuthung, dass der Adonit ein fünfwerthiger Alkohol sei, bestätigten, sondern auch vollständige Aufklärung über seine Structur und Configuration brachten.

Zunächst war die empirische Formel der Verbindung festzustellen, da die Analyse darüber bei den mehrwerthigen Alkoholen wegen der geringen Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung nicht sicher entscheidet. Das beste Mittel hierfür ist die Oxydation zum Zucker und die Verwandlung des letzteren in das Phenylosazon. Als Oxydationsmittel empfiehlt sich in solchen Fällen eine verdünnte Lösung von Hypobromit.

Bei dieser Behandlung liefert der Adonit einen Zucker, dessen Phenylosazon die Zusammensetzung  $C_5H_8O_3(N_2 \cdot HC_6H_5)_2$  hat. Daraus folgt, dass er ein Pentit ist.

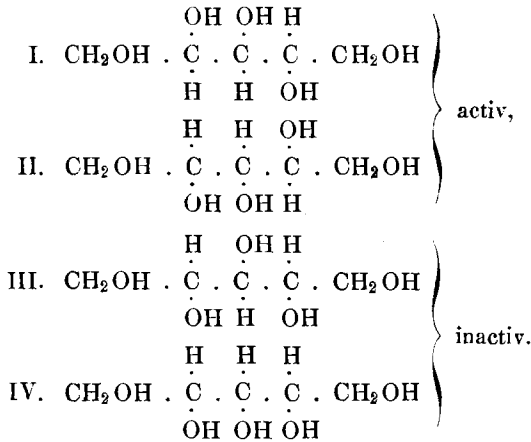
Fünfwerthige Alkohole sind bisher nur zwei bekannt, der l. Arabit und der Xylit. Während der letztere bisher nicht krystallisirt erhalten wurde, zeigt der erstere mit dem Adonit so grosse Aehnlichkeit, dass man sie leicht für identisch hätte halten können. Sie haben den gleichen Schmelzpunkt, ähnliche Krystallform und Löslichkeit und sind beide in wässriger Lösung optisch inactiv. Aber ihre Verschiedenheit trat sofort zu Tage, als sie bei Gegenwart von Borax optisch geprüft wurden. Während der Arabit <sup>1)</sup> unter diesen Bedingungen eine ziemlich starke Linksdrehung annimmt, bleibt der Adonit völlig inactiv; denn eine kalt gesättigte Boraxlösung, welche 10 pCt. Adonit enthielt, zeigte in einer Schicht von 70 cm keine deutliche Drehung. Die nunmehr naheliegende Vermuthung, dass der

<sup>1)</sup> E. Fischer und Stahel, diese Berichte 24, 538.

Adonit die inactive racemische Form des Arabits sei, hat sich ebenfalls nicht bestätigt; denn er wird bei der Behandlung mit Benzaldehyd und Säuren in eine gut krystallisirende Benzalverbindung verwandelt, während der Arabit unter den gleichen Bedingungen kein festes Product liefert.

Der Adonit steht mithin zu keinem der bekannten Isomeren in directer Beziehung.

Die Theorie lässt vier normale Pentite voraussehen, zwei active und zwei inactive Systeme.



Formel I gehört dem Arabit; sein optischer Antipode II ist noch unbekannt.

Formel III repräsentirt den Xylit.

Wenn der Adonit eine normale Kohlenstoffkette besitzt, so muss er als inactive Substanz die Formel IV haben und mithin der Alkohol der Ribose<sup>1)</sup> sein. Das ist nun wirklich der Fall, denn er entsteht in reichlicher Menge bei der Reduction des Zuckers durch Natriumamalgam.

Der Adonit ist der erste in der Natur aufgefundene Pentit. Seine Entdeckung ergänzt die neueren Beobachtungen über die weite Verbreitung der Pentosen im Pflanzenreiche und macht es wahrscheinlich, dass man hier auch der Ribose oder ihrem optischen Isomeren begegnen wird.

Als leicht zugänglicher Stoff wird ferner der Adonit voraussichtlich ein brauchbares Material für den weiteren synthetischen Ausbau der Zuckergruppe werden.

Nach den Erfahrungen, welche bei der Reduction der Schleimsäure gemacht wurden, unterliegt es keinem Zweifel, dass alle Deri-

<sup>1)</sup> E. Fischer und O. Piloty, diese Berichte 24, 4220.

vate dieses Pentits, welche ein unsymmetrisches Molekül haben, racemische Verbindungen sind.

Das gilt z. B. für das oben erwähnte Osazon, welches als die racemische Form des Arabinosazons betrachtet werden muss. Mit derselben Bestimmtheit lässt sich behaupten, dass die dem Adonit entsprechende einbasische Säure, deren Darstellung ich bereits in Angriff genommen habe, die racemische Ribonsäure ist.

#### Oxydation des Adonits.

Versetzt man eine durch Eis gekühlte Lösung von 1 Theil Adonit und  $2\frac{1}{2}$  Theilen krystallisirter Soda in 6 Theilen Wasser mit 1 Theil Brom, so löst sich dasselbe beim Umschütteln bald auf. Bleibt dann die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen, so wird sie nahezu farblos und enthält jetzt reichliche Mengen von Zucker.

Da seine Isolirung erhebliche Schwierigkeiten bietet, so wurde er in das Osazon übergeführt. Zu dem Zweck übersättigt man zunächst die Lösung mit Schwefelsäure, reducirt das in Freiheit gesetzte Brom mit schwefeliger Säure, fügt Natronlauge bis zur alkalischen und dann wieder Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Nachdem schliesslich die dem angewandten Adonit gleiche Menge Phenylhydrazin und 50 procentiger Essigsäure zugegeben ist, wird die Mischung 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich das Osazon zuerst als dunkles Oel ab, erstarrt aber beim Erkalten krystallinisch. Die Mutterlauge giebt beim nochmaligen  $1\frac{1}{2}$  stündigen Erhitzen eine zweite aber kleinere Quantität desselben Productes. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 60 pCt. des angewandten Adonits. Zur Reinigung wird das Osazon aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man kocht dazu das rohe Präparat etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde mit der 400fachen Menge Wasser, wobei ein dunkles Harz zurückbleibt. Aus dem Filtrat fällt das Osazon beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken, welche für die Analyse erst im Vacuum über Schwefelsäure und schliesslich  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{20}N_4O_3$ .

Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.4, » 6.3, » 17.0.

Das Osazon hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei  $140^{\circ}$  beginnt es zu sintern und schmilzt völlig bis  $147^{\circ}$ , mithin etwa  $13^{\circ}$  niedriger als das *l*-Arabinosazon. In den übrigen Eigenschaften ist es demselben aber sehr ähnlich. Wie früher erörtert wurde, muss die Verbindung als *i*-Arabinosazon angesehen werden.

Dibenzaladonit,  $C_8H_8O_3(CH.C_6H_5)_2$ .

Löst man 1 Theil Adonit in 3 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure und fügt 2 Theile Benzaldehyd zu, so entsteht beim starken

Umschütteln bald eine krystallinische Abscheidung und nach 12stündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit von einem dicken Krystallbrei erfüllt. Die Masse wird dann mit Wasser angerührt, filtrirt, und erst mit kaltem Wasser, später mit wenig Alkohol und Aether zur Entfernung des noch anhaftenden Bittermandelöls gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung entsteht nach der Gleichung  $C_5H_{12}O_5 + 2 C_6H_5 \cdot COH = C_{19}H_{20}O_5 + 2 H_2O$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Analyse:	Ber. Procente:	C 69.5,	H 6.1.
	Gef. »	» 69.1, 69.0,	» 6.5, 6.3.

Ist die Substanz mit dem käuflichen aus Toluol hergestellten Bittermandelöl bereitet, wie die analysirten Proben, so enthält sie Spuren von Chlor, welches auch beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol nicht verschwindet.

Der Dibenzaladonit schmilzt bei 164—165° (uncorr.). Er ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, auch von heissem Wasser wird er nur in sehr geringer Menge aufgenommen. In heissem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in sehr feinen, biegsamen und verfilzten Nadeln aus.

Die Verbindung ist nicht allein für die Erkennung, sondern auch für die Reinigung des Adonits sehr geeignet; denn sie kann leicht in den letzteren zurückverwandelt werden. Zu dem Zwecke kocht man sie mit der 5fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler, bis sie völlig gelöst ist. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Bittermandelöl durch Ausäthern entfernt, dann die Schwefelsäure mit Barythydrat und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat hinterlässt beim Abdampfen den Adonit als farblosen Syrup, welcher bald erstarrt und nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein ist. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

#### Adonit aus Ribose.

Für die Gewinnung des Pentits aus dem Zucker durch Reduction mit Natriumamalgam ist es überflüssig, den letzteren zu isoliren. Man kann vielmehr direct vom Ribonsäurelacton durch stufenweise Reduction zum fünfwerthigen Alkohol gelangen.

Eine Lösung von 5 g Lacton in 40 g Wasser wurde zunächst in der üblichen Weise unter häufigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Natriumamalgam behandelt. Der Wasserstoff wird dabei grösstentheils fixirt und nach Verbrauch von 50 g Amalgam enthielt die Flüssigkeit soviel Zucker, dass sie die 12fache Menge Fehling'scher Lösung reducirte. Die Behandlung mit Amalgam wurde bis zum Verbrauch von 120 g in schwach saurer und von da an in schwach alkalischer Lösung unter fortwährendem Schütteln fortgesetzt. Nach

2 Stunden und einem Gesamtverbrauch von 250 g Amalgam war die Reduction beendet; denn die Flüssigkeit veränderte die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie wurde jetzt vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure neutralisirt, durch Thierkohle geklärt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat eingetreten war. Dann goss man die Flüssigkeit sammt den ausgeschiedenen Krystallen in die 8fache Menge heissen absoluten Alkohols. Das Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher mit heissem absolutem Alkohol ausgelaugt wurde. Dabei blieb ein organisches Natriumsalz ungelöst und die alkoholische Flüssigkeit gab nun beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach einiger Zeit krystallisirte. Da es nicht leicht war, dieses Product durch Umkrystallisiren ganz aschenfrei zu erhalten, so wurde der Adonit auf die zuvor beschriebene Weise in die Benzalverbindung übergeführt. Dieselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 164—165° (uncorr.) und lieferte bei der Zersetzung durch Schwefelsäure den reinen Pentit. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Productes aus Adonis vernalis.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. E. Merk für die gütige Zusendung des Präparates, sowie Hrn. Dr. Lorenz Ach für die bei obigen Versuchen geleistete Hülfe besten Dank zu sagen.

### 127. Oskar von Grossmann: Ueber die Oxydationsproducte der Behenolsäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1890, mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die höheren Glieder der Propiolsäurereihe, die Palmitolsäure<sup>1)</sup>, Stearolsäure<sup>2)</sup> und Behenolsäure<sup>3)</sup> werden bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure angeblich theilweise unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff zu Palmitoxylsäure, Stearoxylsäure und Behenoxylsäure oxydirt, anderentheils aber — und zwar angeblich gleichmässig in der Mitte ihrer Kohlenstoffkerne — in eine zweibasische Säure der Bernsteinsäurereihe und der sogen. Aldehydsäure gespalten.

Die drei genannten ungesättigten Säuren würden danach in der Mitte ihres Kernes ein dreiwertig gebundenes Kohlenstoffpaar enthalten:

1) Schröder, Ann. d. Chem. 143, 27.

2) Overbeck, Ann. d. Chem. 140, 49.

3) Haussknecht, Ann. d. Chem. 143, 41.