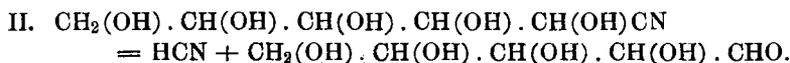
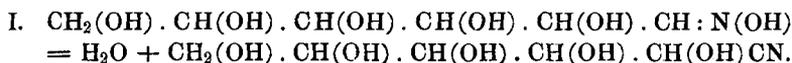


141. A. Wohl: Abbau des Traubenzuckers.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Januar vom Verfasser.)

Vor fast zwei Jahren habe ich¹⁾ über die Oxime des Traubenzuckers und der Fruktose (Lävulose) berichtet; dieselben wurden durch Auflösen der festen Zucker in heisser, möglichst wasserfreier alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen. Ich theilte damals als charakteristische Reaction für die Oxime der Zuckerarten mit, dass sie mit concentrirter Alkalilösung bis zum Aufschäumen der Masse erhitzt ausnahmslos Blausäure abspalten, wie sich alsbald durch das Eintreten der Berlinerblaureaction erkennen liess. Erhitzen des Glukosoxims mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe eines Körnchens Chlorzink lieferte eine ölige Acetylverbindung, welche bereits an verdünnte Sodaauslösung in der Kälte Blausäure abgab. Glückte es nun hierbei, die Blausäure ohne Nebenreactionen abzuspalten und die eingetretenen Acetylgruppen wieder zu entfernen, so durfte man erwarten, entsprechend den Gleichungen



zum ersten Male von einem Zucker einer höheren Reihe, (einer Hexose) zu einem Zucker der nächst niederen Reihe (einer Pentose) zu gelangen; damit war dann die Möglichkeit gegeben, durch Wiederholung der Reaction den Traubenzucker bis zum Formaldehyd abzubauen und zahlreiche neue Glieder der Zuckergruppe zu gewinnen. Ueber den ersten Schritt auf diesem Wege wird im Folgenden berichtet.

Glukosoxim.

Die Darstellung des Glukosoxims mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung ist bei genauer Innehaltung der folgenden Vorschrift recht bequem und ergiebig.

77 g salzsaures Hydroxylamin werden in 25 ccm Wasser heiss gelöst; hierzu lässt man eine nicht ganz erkaltete Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol anfangs langsam, dann rascher hinzufliessen, so dass die Mischung heiss bleibt, aber nicht aufsieht. Nach wenigen Minuten hat sich das Natriumalkoholat mit dem anfangs ausfallenden basischen Hydroxylaminsalz vollständig umgesetzt, so dass Phenolphtalein durch einen Tropfen der Lösung nicht mehr roth gefärbt wird; man lässt erkalten, saugt vom abgeschiedenen Chlornatrium ab, wäscht mit 300 ccm käuflichem absolutem

¹⁾ Diese Berichte 24, 993;

Alkohol nach, erwärmt das Filtrat im Wasserbade bis fast zum Sieden und trägt 180 g feingepulverten reinen Traubenzucker unter Umrühren ein; der Zucker geht fast augenblicklich in Lösung. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase an einen mässig (35—40° C.) warmen Ort gestellt und, sobald sie die Temperatur der Umgebung angenommen hat, wird durch Eintragen von Glukosoximkrystallen oder Reiben mit dem Glasstabe die Krystallisation angeregt; dieselbe beginnt nach wenigen Stunden und liefert in einigen Tagen 110 g an völlig reinem Glukosoxim (Schmp. 137,5°). Die abfiltrirte alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten eine zweite Krystallisation von 26 g fast ebenso reiner Substanz. Durch Eindunsten oder Eindampfen der Mutterlauge werden dann noch 20 g an minder reiner Verbindung (Schmp. 125—130°) gewonnen. Die Gesamtausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie auf Glukose, 72,2 pCt. der Theorie auf verwendetes Hydroxylaminchlorhydrat.

Wird schwächerer Alkohol genommen, als vorgeschrieben, so liefert die direkte Krystallisation nur geringe Mengen Oxim, die Hauptmenge muss durch Eindampfen der Mutterlauge und langsame Krystallisation des so erhaltenen Syrups gewonnen werden. Nimmt man zu grosse Mengen starken Alkohols oder weniger reinen Traubenzuckers oder lässt die Lösung bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich beim Erkalten regelmässig wasser- und glucosehaltiges Oxim als zäher Syrup am Boden ab. Derselbe wird nur langsam krystallinisch und liefert beim Aufstreichen auf Thon ebenfalls in schlechter Ausbeute ein wenig reines Product.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner sind für jedes Aldoxim zwei stereoisomere Formen möglich, die als Syn- und Antialdoxim bezeichnet werden. Die Synaldoxime sind dadurch gekennzeichnet, dass sie insbesondere in Form ihrer Acetylproducte leicht Wasser abspalten und entsprechend der Gleichung



Nitrile bilden; die Antialdoxime bilden beständige Acetylverbindungen, die auch von Alkalien nicht in Nitrile übergeführt, sondern verseift werden. Solche stereoisomeren Aldoxime sind in der aromatischen Reihe wohl bekannt, in der Fettreihe bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Das Glukosoxim liefert unter geeigneten Umständen sowohl ein völlig beständiges, also der Antireihe zugehöriges Hexaacetylderivat (Schmp. 109—110°), als auch das von der Synreihe sich ableitende Pentaacetylnitril. Ueber erstere Verbindung wird demnächst näher berichtet werden, für den Abbau des Traubenzuckers kommt nur die letztere in Betracht.

Pentaacetylglukonsäurenitril.

Essigsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Glukosoxim nicht merklich ein. Beim Erhitzen mit oder ohne Zugabe von Chlorzink entsteht, wie früher angegeben, ein öliges Gemenge verschieden hoch acetylierter Verbindungen. Da das Oel bereits an verdünnte Alkalien in der Kälte Blausäure abgab, musste darin entweder das gesuchte Nitril oder eine Acetylverbindung der Synreihe enthalten sein, die mit Alkalien das Nitril lieferte. Die Versuche jedoch, eine dieser Verbindungen daraus abzuscheiden oder von dem Gemenge aus direct zu einer Pentose zu gelangen, führten alle nicht zum Ziele.

Dagegen wurde das gesuchte Nitril direct aus dem Glukosoxim erhalten beim Acetyliren nach Liebermann mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

25 g wohlgetrocknetes Oxim und 25 g frischgeschmolzonen Natriumacetat werden in einem 2 L-Kolben, der ein langes und weites Kühlrohr trägt, mit 100 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter andauerndem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintritt der Reaction angewärmt. Sobald die Masse an einer Stelle aufzuwallen beginnt, wird die Flamme entfernt. Unter überaus stürmischem Aufsieden geht dann in wenigen Augenblicken Alles in Lösung, zugleich nimmt die zuerst fast farblose Flüssigkeit schnell eine tiefdunkle Färbung an. Man giesst sofort unter Umrühren in etwa 250 ccm kaltes Wasser, lässt erkalten und stumpt mit Alkali ab bis die Reaction nur noch wenig sauer ist (erforderlich ca. 60 g Natronhydrat). Das acetylierte Product hat sich als schwarze, pechartig zähe Masse zu Boden gesetzt; die überstehende Flüssigkeit wird abgossen, mit Wasser nachgewaschen und dann der Bodensatz mit etwa 50 ccm gewöhnlichem Alkohol unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Aus dieser tief dunklen, alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten und mehrstündigen Stehen 17—20 g der neuen Verbindung; beim theilweisen Verdunsten der Mutterlauge werden noch 1—3 g gewonnen. Die Krystalle werden vor der Pumpe abgesaugt, mit wenig starkem, dann mit schwächerem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie werden so nicht ganz farblos erhalten, sind aber für die Weiterverarbeitung rein genug; zur Analyse etc. wurden sie aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von Thierkohle umkrystallisirt und schmelzen dann bei 80—81°.

Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der theoretischen; lässt man die Reaction weniger heftig verlaufen, so entstehen nicht so viel dunkle Zersetzungsproducte, aber die Acetylierung bleibt unvollständig und die Ausbeute ist geringer.

Acetylbestimmung: 0.1168 g werden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilösung titirt; verbraucht 65.0 ccm, entsprechend 77.1 pCt.

Essigsäure. Die Verbrennung ergab 49.45 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Daten musste sich ergeben, wieviel Acetylgruppen in das Molekül des Glukosoxims eingetreten waren und ob ein Acetyloxim vorlag oder durch Wasserabspaltung ein Nitril entstanden war; es berechnet sich für den Eintritt von

	6 Acetylgruppen	5 Acetylgruppen	5 Acetylgruppen — H ₂ O	gef.
Proc. C	48.32	47.41	49.61	49.45
» H	5.59	5.89	5.43	5.51
» N	3.13	3.46	3.62	—
» C ₂ H ₄ O ₂	80.54	74.07	77.5	77.1

Demnach hat die Verbindung die Zusammensetzung eines fünffach acetylierten Nitrils der Glukonsäure. Zum Nachweis ihrer Constitution wurden 4 g der Substanz durch halbstündiges Kochen mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 verseift. Die Lösung wurde dann bis zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und entsprechend der Vorschrift E. Fischer's¹⁾ zur Darstellung von Säurehydraziden mit 2 ccm Phenylhydrazin, 1 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade digerirt; nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt Glukonsäurephenylhydrazid (gef. N 9.89 pCt., ber. 9.82 pCt.) Schmelzpunkt 195—197°, nach E. Fischer bei 195—200°. Dadurch ist die acetylierte Verbindung unzweideutig als Glukonsäurederivat gekennzeichnet.

Aus verdünntem Alkohol wird die Substanz beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in messbaren Krystallen erhalten. Ich bin Hrn. Dr. H. Traube für die freundlichst übernommene krystallographische Untersuchung des Präparates zu bestem Danke verpflichtet. Derselbe berichtet darüber:

Fünffach acetyliertes Nitril der Glukonsäure.

Krystallform: Rhombisch-hemiëdrisch

$$a : b : c = 0.66817 : 1 : 0.61841.$$

Beobachtete Formen: (110), (011).

	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	67° 30'	
011 : $0\bar{1}\bar{1}$	63 28	
110 : 011	73 29	73° 0' 34"
011 : $\bar{1}\bar{1}0$	106 27	106 59 26
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	112 21	112 30
011 : $0\bar{1}\bar{1}$	116 43	116 32

¹⁾ Diese Berichte 23, 2626.

Die Hemiëdrie geht erst aus der Anordnung der asymmetrischen Aetzfiguren auf den Prismenflächen hervor. Die kleinen, wasserhellen Krystalle sind stets dünn-tafelförmig nach einer Prismenfläche, im Sinne der Vertikalaxe ausgedehnt und besitzen meist starkgerundete Flächen, sodass genaue Messungen selten möglich sind. Ziemlich deutliche Spaltbarkeit parallel 011.

Eine genaue optische Untersuchung war wegen der Kleinheit der Krystalle nicht möglich. Die Auslöschungen auf den Prismenflächen erfolgen parallel und senkrecht zu einer Prismenkante.

Das Pentaacetylglukonsäurenitril ist leicht löslich in heissem, schwerer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, wenig löslich in kaltem und etwas leichter in heissem Wasser. In normaler Kalilauge unter schwachem Erwärmen gelöst, giebt es mit Eisenoxyduloxidlösung starke Blausäurereaction. Ammoniakalisches Silbernitrat wird auch bei Gegenwart von fixem Alkali nicht reduziert, aber es entsteht langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen Silbercyanid, das beim Ansäuern mit Salpetersäure ausfällt. Auch beim Erhitzen alkoholischer Lösungen des Nitrils mit essigsauerm Silber wird Cyansilber gebildet.

Blausäureabspaltung.

In allen Fällen, in denen die Abspaltung von Blausäure aus dem acetylierten Nitril beobachtet wurde, ist dieselbe unter wechselnden Versuchsbedingungen quantitativ verfolgt worden. Dies geschah in folgender Weise: es wurden z. B. 0.25 g Substanz in 5 ccm 50procentigem Alkohol gelöst und mit 3.8 ccm Normalkalilösung versetzt; nach 12stündigem Stehen wurde überschüssiges Silbernitrat und Salpetersäure zugegeben, das abgeschiedene Silbercyanid auf dem Filter gesammelt und nach dem Glühen als Silber gewogen; erhalten 40.5 pCt. der Theorie. In gleicher Weise wurde beim Erwärmen mit Alkali und bei Anwendung von Ammoniak etwas mehr gefunden, jedoch in keinem Falle wesentlich mehr als die Hälfte der Theorie.

Annähernd glatt erfolgt dagegen die Abspaltung der Blausäure aus dem Nitril bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung; 0.5 g Substanz in 4 ccm Alkohol gelöst, sofort mit 0.25 g Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak versetzt und nach mehrstündigem Stehen angesäuert lieferten 0.136 g Silber statt der berechneten 0.140 g. Damit war also ein geeigneter Weg zur Ueberführung des Glukonsäurenitrils in ein Pentosederivat gefunden.

Um nicht die Gewinnung desselben durch Einführung von leicht löslichem Ammonsalz in die Lösung unnöthig zu erschweren, schien es angezeigt, statt des ammoniakalischen Silbernitrats eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak zu verwenden und das überschüssige Ammoniak durch Abdampfen zu entfernen, wobei sich das entstandene

Cyansilber unlöslich abscheiden musste; das in Lösung befindliche Silber konnte durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Eine so behandelte und mit Thierkohle entfärbte Lösung lieferte beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Syrup, der leichter in Alkohol als in Wasser löslich war und sich dadurch wie durch seine sonstigen Eigenschaften als nicht vollständig verseifte Acetylverbindung bzw. ein Gemenge solcher erwies; eine krystallisirte Pentoseacetylverbindung liess sich nicht daraus isoliren.

Abspaltung der Acetylgruppen durch Salzsäure.

Zur vollständigen Verseifung wurde der eben erwähnte Syrup mit zweifach normaler Salzsäure (auf 5 g angewandtes Nitril 20 ccm) eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Die Salzsäure wurde durch Digestion mit überschüssigem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur entfernt, aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und dann die filtrirte Lösung im Vacuum eingedampft. So wurde ein wenig gefärbter, nunmehr in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslicher Syrup erhalten, nicht ganz frei von Essigsäure und Ammoniak, der die gesuchte Pentose enthalten musste. Derselbe zeigt auch die charakteristischen Eigenschaften der Pentosezucker, reducirt Fehling'sche Lösung, giebt mit Schwefelsäure Furfurol, mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Zuckersäure. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene merklich nach links. Es gelang jedoch auf keine Weise, einen krystallisirten Zucker aus diesem Syrup zu erhalten. Dagegen lieferte derselbe ein wohlcharakterisirtes

Pentosazon.

Zur Gewinnung etwas grösserer Mengen benutzt man bequemer direkt die am Rückflusskühler erhitzte salzsaure Lösung. Dieselbe wurde mit der nach E. Fischer's Vorschrift berechneten Menge Phenylhydrazin und überschüssigem Natriumacetat versetzt und $\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade erwärmt. Die Hauptmenge des Osazonen scheidet sich schon in der Wärme flüssig ab, wie es auch für die bisher bekannten Pentosazone angegeben ist; der Rest fällt beim Erkalten der Lösung in hellgelben Flocken aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, das mit einigen Tropfen Alkohol versetzt ist, bleibt der Schmelzpunkt bei 159—160° constant; für Arabinosazon und Xylosazon sind 160° angegeben.¹⁾

Analyse: Ber. Procente: C 62.2, H 6.1, N 17.1.

Gef. » » 62.1, » 6.4, » 17.5.

Die Osazonreaction ist zwar ein ausgezeichnetes Mittel, Zuckerarten bzw. Gruppen derselben in Lösung nachzuweisen, im allgemeinen aber nicht der geeignete Weg, sie in Substanz zu gewinnen.

¹⁾ Wheeler und Tollens, Lieb. Ann. 254, 304.

Es ist deshalb die Ueberführung des aus Glukosoxim erhaltenen Pentosazons in eine Pentose nicht versucht worden.

Abspaltung der Acetylgruppen als Acetamid.

Der aus 5 g Nitril durch Blausäureabspaltung erhaltene Syrup wurde mit 20 ccm 30 procentigem Ammoniak übergossen, 2 Tage bei Zimmertemperatur belassen, dann auf einem flachen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Syrup, der schon beim Eindampfen am Raude zu krystallisiren beginnt, erstarrt durchweg beim eintägigen Stehen im Exsiccator. Sofort erfolgt die Abscheidung der krystallisirten Verbindung beim Anreiben des Syrups mit käuflichem absolutem Alkohol, welcher das in grossen Mengen entstandene Acetamid leicht, die neue Verbindung fast gar nicht löst.

Die Verseifung der Acetylgruppen durch starkes Ammoniak kann zweckmässig mit der Abspaltung der Blausäure durch ammoniakalisches Silberoxyd zu einer Operation verbunden werden. Man verfährt demgemäss folgendermaassen:

Aus 20 g Silbernitrat erhaltenes Silberoxyd wird in 200 ccm 30 procentigem Ammoniak gelöst und dazu eine Lösung von 40 g Pentaacetylglukonsäurenitril in 100 ccm Alkohol gegeben. Die Reaction entbindet Wärme. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Silbereyanid in grossen, flimmernden Krystallblättchen. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse im Wasserbade erhitzt und zugleich mit der Pumpe ein starker Luftstrom hindurchgesaugt, bis die Lösung concentrirt und der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Dann wird mit etwas Wasser wieder verdünnt, von dem, zuletzt als dunkler Schlamm, abgeschiedenen Cyansilber abgesaugt, das Filtrat zur Abscheidung gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff und zur Entfärbung mit etwas Thierkohle behandelt und wieder filtrirt. Die farblose Lösung kann in vacuo oder auf einem flachen grossen Uhrglase auf dem Wasserbade eingedampft werden. Durch Anrühren mit käuflichem absoluten Alkohol werden 12.2 g der neuen Verbindung erhalten (entsprechend 47 pCt. der Theorie), der Rest lässt sich von dem bei dieser Reaction in grosser Menge entstehenden Acetamid nicht trennen.

Die Substanz bildet feine weisse Nadelchen vom Schmp. 187°, schmeckt deutlich süss, löst sich in etwa 25 Theilen heissem und 100 Theilen kaltem, 90 procentigem Alkohol, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ihre Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Specif. Drehungsvermögen für $p = 10.03$, $d_{20}^0 = 1.0455$, $l = 200$ gef. $\alpha_{20}^0 = 2.00^0$, daraus ber. $\alpha_D^{20} = -9.5^0$.

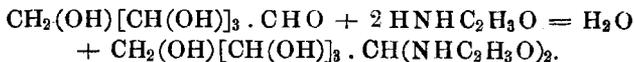
Die Verbindung ist nicht die erwartete Pentose, sondern ein stickstoffhaltiges Derivat von der Formel $C_9H_{18}N_2O_6$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_6$.

Procente: C 43.27, H 7.2, N 11.2.

Gef. » » 43.31, 43.02, 42.96, » 7.6, 7.4, 7.6, » 11.1

Die Bildung einer Verbindung $C_9H_{18}N_2O_6$ unter den gegebenen Bedingungen kann kaum anders gedeutet werden als so, dass ein Molekül der durch Abbau entstandenen Pentose mit 2 Molekülen des gleichzeitig gebildeten Acetamids unter Wasserabspaltung zusammengetreten sind entsprechend der Gleichung:



Solche Acetamidverbindungen von Aldehyden sind vom Formaldehyd, Benzaldehyd, Chloral und anderen wohl bekannt, bei Zuckerarten sind sie bisher nicht beobachtet worden. Mit der Annahme, dass eine solche Acetamidverbindung hier vorliegt, stehen die Eigenschaften der Substanz im besten Einklange. So wird dieselbe von salpetriger Säure nicht verändert, reducirt direct nicht Fehling'sche Lösung, wohl aber nach dem Kochen mit Säuren, verbindet sich mit Platinchlorid weder in wässriger noch alkoholischer Lösung, scheidet aber bei längerem Stehen damit und schneller beim Erwärmen Platinsalmiak ab; alsdann ist auch Essigsäure in der Lösung nachzuweisen. Den Beweis für die angenommene Constitution liefert die hydrolytische Spaltung der Verbindung in ihre Componenten.

Spaltung der Pentoseacetamidverbindung.

Beim Erhitzen einer Lösung der vorbeschriebenen Substanz mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure im Wasserbade tritt eine starke Vermehrung der Linksdrehung ein; der hierbei entstehende Zucker ist also ebenfalls linksdrehend und besitzt ein wesentlich grösseres spezifisches Drehungsvermögen. Neben der Zerlegung der Acetamidverbindung in ihre Componenten muss dabei natürlich unter dem Einfluss der Säure ein zweiter hydrolytischer Vorgang verlaufen, die mehr oder minder vollständige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammon.

Es wurde zunächst durch mehrere Versuchsreihen festgestellt, welche Säuremenge und Erhitzungsdauer erforderlich sind, um beim Erhitzen im Wasserbade das Maximum der Linksdrehung zu erreichen. Dabei ergab sich z. B., dass für eine 10 procentige Lösung der Acetamidverbindung Zusatz von $\frac{2}{5}$ des Volumens an zweifach normaler Salzsäure und halbstündige Digestion genügen. Eine solche mit Salzsäure versetzte Lösung polarisirt vor dem Erhitzen im 200 mm-Rohr -1.35° (berechnet aus dem Drehungsvermögen der reinen Acetamidverbindung für diese Concentration -1.45°); nach dem Erhitzen werden -9.4° Drehung beobachtet. Daraus ergibt sich für den entstandenen Zucker ein ungefähres spezifisches Drehungsvermögen

von etwas mehr als -100° , vorausgesetzt, dass die Spaltung glatt verlaufen war.

Zur Gewinnung des Zuckers wurde die erhitzte salzsaure Lösung nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Silberoxyd versetzt, vom Chlorsilber und ungelösten Oxyd filtrirt, aus dem Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann in vacuo im schwach erwärmten Wasserbade eingedampft. So wird ein gelber Syrup erhalten, der ausser Pentose nur Acetamid und essigsäures Ammon enthält. Letztere Substanzen sind beide in einem Gemenge von einem Volumtheil Alkohol und zwei Volumtheilen Aether leicht löslich; für den Zucker war dies nicht zu erwarten. Der Syrup wurde demgemäss in käuflichem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen Aether versetzt und von dem am Boden und den Wänden des Gefässes sich fest ansetzenden Niederschlage abgoss. Der Niederschlag wird noch einmal in gleicher Weise behandelt, dann in wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen hat sich die dicke Lösung in eine schmierige, von mikroskopischen Nadelchen durchsetzte Masse verwandelt; dieselbe wird auf Thon gestrichen und der Rückstand aus 90procentigem Alkohol durch theilweises Verdunsten des Lösungsmittels umkrystallisirt. Die so fast ganz rein erhaltene, in mikroskopischen Nadelchen krystallisirte Substanz ist die gesuchte Pentose. Das Drehungsvermögen wurde angenähert zu -103° gefunden; die Spaltung der Acetamidverbindung war also bezüglich des Zuckers glatt verlaufen.

Zur Isolirung des andern Spaltungsproductes wurde die erste, vom Niederschlage abgossene alkoholisch-ätherische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wieder mit Alkohol und Aether behandelt, die vom Niederschlage abgossene Lösung von Neuem verdampft und nun der Rückstand ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Essigsäures Ammon verflüchtigt sich beim Abdampfen und bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator, Acetamid musste zurückbleiben. Nach einiger Zeit erstarrte dann auch der Rückstand zu einer strahlig krystallinischen von Syrup durchtränkten Masse. Durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit und mit wenig Alkohol gewaschen, erwiesen sich die in sehr geringer Menge erhaltenen Kryställchen durch ihren Geruch ihre Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt als Acetamid.

Reindarstellung der Pentose.

Die vorbeschriebene Abscheidung der Pentose durch Alkohol und Aether ist mit sehr grossen Verlusten verbunden, denn wenn auch der reine Zucker in diesem Gemenge völlig unlöslich ist, so ist er es doch nicht bei Gegenwart derjenigen Substanzen, von denen er getrennt werden soll und noch weniger bei Gegenwart von Wasser, das

hierbei nicht ganz auszuschliessen ist. Zur Gewinnung grösserer Mengen des neuen Zuckers ist deshalb ein anderer Weg eingeschlagen worden.

Durch mehrere Versuchsreihen, entsprechend denen, welche zur Ermittlung des Maximums der Linksdrehung gedient hatten, wurden die Bedingungen für die vollständige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammon festgestellt. Ich bediente mich dazu der schönen Methode von Ostwald¹⁾, mittels deren er den zeitlichen Verlauf der Zerlegung des Acetamids durch Säuren aufgeklärt hat. Die mit wechselnden Säuren und Säuremengen bemessene Zeit erhitze Lösung wird im Knoop'schen Azotometer direct mit alkalischer Bromlösung behandelt. Der entwickelte Stickstoff ist mit Berücksichtigung gewisser Correctionen ein recht genaues Maass für die Menge des bereits gebildeten Ammonsalzes, da das unzerlegte Acetamid unter diesen Umständen keinen Stickstoff liefert.

Durch eine andere Versuchsreihe überzeugte ich mich, dass man Essigsäure aus wässriger Lösung durch 15- bis 20maliges Ausschütteln mit dem gleichen Volumen Aether annähernd vollständig entfernen kann, natürlich um so leichter und vollständiger, je concentrirter die Lösung ist.

Darauf gründet sich das folgende Darstellungsverfahren der neuen Pentose aus ihrer Acetamidverbindung.

10 g Substanz werden mit 50 ccm sechsfach normaler Schwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. In der früheren Angabe entsprechenden Concentration polarisirt die Lösung — 9.2° statt — 9.4° ; Stickstoff gefunden im Azotometer 95 pCt. der Theorie. Die erkaltete Lösung wird 15 Mal mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt; in den Aether gehen dabei 95.75 pCt. der theoretisch erwarteten Menge an Essigsäure. Die schwefelsaure Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und allmählich und unter Umrühren mit etwa $\frac{4}{5}$ der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat versetzt; um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, wird dasselbe heiss, in der gerade erforderlichen Menge Wasser gelöst, zugegeben. Man lässt erkalten, giebt den Rest der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat nebst einem kleinen Ueberschusse als kaltgesättigte Lösung hinzu und fällt den Barytüberschuss sofort durch Kohlensäure wieder aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung ist frei von Baryt und Schwefelsäure und enthält ausser Zucker und leicht entfernbarem Ammoncarbonat nur Spuren von Acetamid und essigsaurem Ammon. Zur Austreibung des Ammoncarbonats wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale

¹⁾ J. prakt. Chem. 127, 1.

mit directer Flamme zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald die alkalische Reaction verschwunden ist, wird das Eindampfen in vacuo oder auf dem Wasserbade fortgesetzt. War die Lösung vorher durch etwas Thierkohle entfärbt, so wird auch ein fast völlig farbloser Syrup erhalten. Derselbe krystallisirt über Schwefelsäure in 1—2 Tagen, falls Krystalle von einer früheren Operation eingeführt werden, in wenigen Stunden. Die Ausbeute an Zucker beträgt 50—60 pCt. der Theorie auf angewandte Acetamidverbindung.

Der so gewonnene Zucker krystallisirt in langen farblosen glänzenden Prismen. Die harten Kryställchen knirschen zwischen den Zähnen und schmecken deutlich süß.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2\text{O})_2$ Proc.: C 40.00, H 6.67; gef. Proc.: C 39.70, H 6.56.

Die Pentoseformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ wird durch die Zusammensetzung der Derivate erwiesen. Der Zucker bildet mit Phenylhydrazin das oben bereits beschriebene Pentosazon, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3(\text{N}_2\text{H C}_6\text{H}_5)_2$, mit Bromphenylhydrazin¹⁾, wie Arabinose, ein in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliches Hydrazon der Formel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Analyse: Ber. Proc.: N 8.83; gef. Proc.: N 9.1.

E. Fischer hat vor einiger Zeit (l. c.) kurz angegeben, dass sich Bromphenylhydrazin vorzüglich zur Unterscheidung der Pentosen eigne. Auf meine diesbezügliche Anfrage hatte Hr. Prof. Fischer die Güte, mir einige Gramm der bisher nicht beschriebenen Base für diesen Zweck zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm bestens danke.

Der Zucker giebt, wie zu erwarten war, mit starken Säuren Furfurol, mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Zuckersäure, färbt sich mit Alkalien gelb und reducirt Fehling'sche Lösung. Das spec. Drehungsvermögen wurde für etwa 10procentige wässrige Lösungen bei 20°C . zu -104.1° gefunden; es wurde beobachtet für $p = 10.11$, $\delta_{20^\circ} = 1.0402$ und $l = 200$ $\alpha_{20^\circ} = 10.95$, daraus berechnet: $\alpha_D^{20} = -104.1^\circ$.

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich, dass der aus Glukosoxim entstandene Zucker mit keiner der drei bekannten Pentosen (Arabinose, Xylose und Ribose) identisch ist, sondern die bisher unbekannte

d. Arabinose,

das optisch entgegengesetzte Isomere der bekannten Arabinose, darstellt.

Die Beschreibung der Eigenschaften stimmt für beide Zucker durchaus überein.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 4221.

Die Drehung der Polarisationssebene erfolgt im entgegengesetzten Sinne um den gleichen Betrag. d. Arabinose — 104.1, l. Arabinose + 104.4 (J. Scheibler) + 105.4 (v. Lippmann).

Einen weiteren Beweis liefert die krystallographische Untersuchung der neuen Pentose.

Hr. Dr. H. Traube war wiederum so freundlich, diese Untersuchung zu übernehmen; ich verdanke ihm folgende Mittheilung:

Zucker aus Glukosoxim.

Krystallform: rhombisch.

$$a : b : c = 0.66810 : 1 : 0.48989.$$

Groth und Hintze (diese Berichte 6, 615) fanden für Pectinzucker (l. Arabinose):

$$a : b : c = 0.6783 : 1 : 0.4436.$$

Beobachtete Formen: (010), (110), (210), (130), (011).

	gemessen		berechnet		Groth und Hintze	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
010 : 110	56° 14'				55° 48'	55° 52'
010 : 011	63 54				63 40	63 40
110 : 210	15 20	15° 16 54"			14 34	15 24
210 : 2 $\bar{1}$ 0	36 34	36 58 12				
110 : 1 $\bar{1}$ 0	67 22	67 32			68 16	
130 : 010	26 52	26 29 54				
130 : 110	29 20	29 44 6				
011 : 0 $\bar{1}$ 1	51 58	52 12			52 20	

Die kaum mm grossen, sehr dünnen, wasserhellen Krystalle sind in der Richtung der Verticalaxe ausgedehnt, Ebene der optischen Axen a b erste Mittellinie a, $\rho > \nu$, negative Doppelbrechung. Die Kleinheit der Kryställchen gestattete es nicht, durch Aetzfiguren die Hemiëdrie festzustellen.

Am Pectinzucker beobachteten Groth und Hintze noch (052). sonst geben beide Substanzen dieselben Formen; das von Groth und Hintze angegebene, unbestimmbare Brachyprisma ist jedenfalls identisch mit dem hier auftretenden (130).

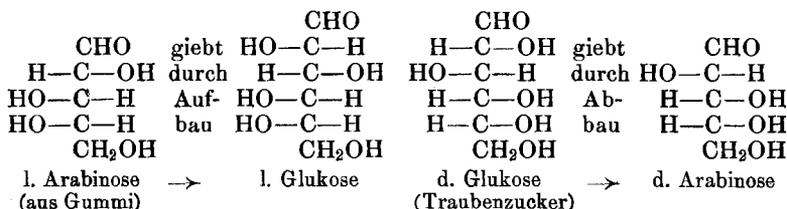
Die geometrischen Constanten des Pectinzuckers (l. Arabinose) zeigen hiernach nahe Uebereinstimmung mit denen der hier gemessenen Krystalle.

Die Ueberführung des Traubenzuckers in d. Arabinose bringt eine neue Bestätigung der grundlegenden und umfassenden Beobachtungen E. Fischer's über den genetischen Zusammenhang der einzelnen Zuckerarten. Durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der erhaltenen Säure gelangte E. Fischer¹⁾ von der l. Arabinose zur l. Glucose, dem optisch entgegengesetzten Isomeren des Trauben-

¹⁾ Diese Berichte 23, 799.

zuckers. Wird nun aus dem Traubenzucker das Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe als Blausäure abgespalten und so die Kiliani-Fischer'sche Reaction umgekehrt, so wird, wie vorstehend gezeigt ist, ganz entsprechend der optischen Antipode der bisher bekannten Arabinose, die d. Arabinose erhalten.

Unmittelbar werden diese Beziehungen durch die übersichtlichen Formeln E. Fischer's ¹⁾ zur Anschauung gebracht:



Die länger bekannten Pentosen l. Arabinose, Xylose und Ribose sind bisher nur aus ihren natürlich vorkommenden Derivaten bzw. aus einander erhalten worden. Die d. Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Pentose, denn sie entsteht durch Abbau aus dem Traubenzucker, dessen vollständige Synthese E. Fischer durchgeführt hat.

i. Arabinose.

In 10 g einer 10 procentigen wässrigen Lösung von d-Arabinose, die bereits einige Zeit gestanden hatte, wurden genau 1 g reiner kristallisirter Arabinose aus Kirschgummi gelöst. Etwa 15 Minuten nach Herstellung der Lösung wurde im 100 mm-Rohr eine Drehung von + 4° beobachtet; in etwa einer Stunde ging dieselbe auf 0.2° zurück, nach einer weiteren Stunde war die Lösung inactiv geworden und blieb es. Die Erscheinung ist natürlich auf die Birotation der frisch gelösten l. Arabinose zurückzuführen und zeigt, dass dieselbe durch die Gegenwart des optischen Antipoden nicht beeinflusst wird.

Von der inactiven Lösung wurde ein Theil zur Herstellung des

i. Arabinosazon

benutzt.

Analyse: Ber. für C₅H₈O₃(N₂H C₆H₅)₂

Procente: N 17.06.

Gef. » » 17.35.

Der Schmelzpunkt des Osazon wurde bei 163° gefunden, also etwa 3° höher als für die activen Isomeren.

Der Rest der inactiven Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Der farblose Syrup erstarrte über Schwefelsäure vollständig zu einer harten aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Masse.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2683.

Hr. Dr. H. Traube hatte wiederum die Güte, das Präparat krystallographisch zu untersuchen; er theilt darüber Folgendes mit:

i. Arabinose.

»Die auf dem Böden der Krystallisationsschaale aufliegenden winzigen Kryställchen wurden mit dieser ohne losgelöst zu werden unter das Mikroskop gebracht. An Krystallen, welche ungefähr parallel 100 aufgewachsen waren, konnte gemessen werden:

	d-Arabinose	
	gemessen	berechnet
011 : 010 = 63° 30' approx.	63° 54'	—
011 : 0 $\bar{1}$ 0 = 52° 15' »	51° 58'	52° 12'

Die Krystalle zeigten ausser den Formen (010) und (011) noch ein Prisma, wahrscheinlich (110), sowie (100), letztere tritt weder an der d-Arabinose noch am Pectinzucker auf. Auslüftung erfolgt parallel und senkrecht zur Verticalaxe; deutlich optisch zweiachsig. Eine genaue optische Untersuchung war wegen der vielfachen Uebereinanderlagerung nicht möglich.

Aus der nahen Uebereinstimmung der hier gemessenen Winkel mit den analogen der d-Arabinose kann man wohl auf krystallographische Uebereinstimmung schliessen.«

Es scheint hier die racemische Verbindung und nicht ein Gemenge der Componenten vorzuliegen, ich werde versuchen, durch sehr langsames Verdunsten grösserer Mengen der optisch inactiven Lösung Krystalle zu züchten, die eine genauere krystallographische Untersuchung gestatten. Dadurch wird sich die Frage voraussichtlich einfach entscheiden lassen.

Abbau der Arabinose.

Für den weiteren Abbau von der Pentose zur Tetrosereihe ist es natürlich bequemer statt von der synthetisch erhaltenen d. Arabinose zunächst von der aus Kirschgummi leicht erhältlichen l. Arabinose auszugehen; das Oxim dieses Zuckers ist bisher nicht beschrieben worden. Mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung wird das

l. Arabinosoxim

schnell, bequem und in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten. Die vollständige Umwandlung erfolgt hier in weit kürzerer Zeit als bei der Glukose. Wird reine krystallisirte Arabinose in heisser, alkoholischer Hydroxylaminlösung aufgelöst, so krystallisirt bereits beim Erkalten reines Oxim heraus; man verwendet zweckmässig einen Ueberschuss von Hydroxylamin (das 1½fache der berechneten Menge) und doppelt soviel absoluten Alkohol als für die Bereitung des Glukosoxims vorgeschrieben ist.

Die Verbindung schmilzt bei 132—133°, löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem 96procentigen Alkohol und giebt wie alle Oxime der Zuckerarten beim Schmelzen mit Alkali Blausäure.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}O_5N$

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.38.

Ebenso wie die Bildung des Oxims verläuft die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat günstiger als in der Hexosereihe. Die Masse färbt sich trotz der ebenso stürmischen Reaction nur wenig und dementsprechend wird hier etwas mehr als 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetylproduct erhalten. Das

Tetraacetylarabonsäurenitril

schmilzt bei 117—118°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt nicht unter heissem Wasser wie das Pentaacetylglukosäurenitril, ist aber darin erheblich leichter löslich.

Acetylbestimmung: Ber. Essigsäure Procent: 76.2.

Gef. » » 75.8,

Verdünnte Alkalien spalten sofort Blausäure ab, mit ammoniakalischer Silberlösung wird Silbercyanid abgeschieden. Ueber das hierbei entstehende Tetrosederivat wird demnächst berichtet werden.

Auf demselbem Wege, auf dem aus Glukosoxim die d. Arabinose erhalten wurde, wird voraussichtlich aus dem von Rischbieth¹⁾ beschriebenen Galaktosoxim eine neue Pentose entstehen. Auch auf Milchzucker und Maltose dürften sich die am Glukosoxim studirten Reactionen übertragen lassen und einiges Interesse bieten, da von dem schrittweisen Abbau vielleicht Aufschluss über die Art, in der die Componenten dieser Zuckerarten gebunden sind, erwartet werden darf. Nach diesen Richtungen hin gedenke ich die Untersuchung zunächst fortzuführen.

Berlin, II. Chem. Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2573.