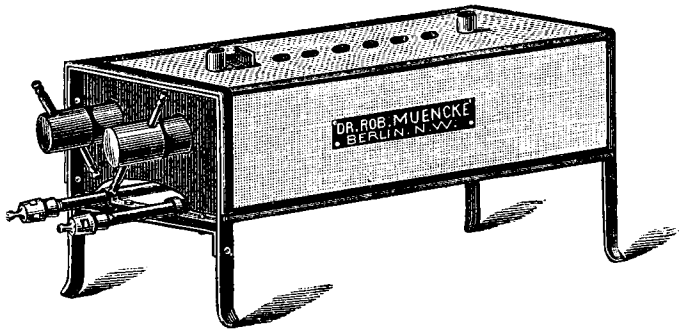


5) Dünnwandiges Kühlrohr, $\frac{1}{3}$ mit Aether gefüllt, bis 260° erhitzt mit Aetherdampfdruck von aussen. Nunmehr wurde die Bleidichtung weggeschmolzen. Der äussere Druck entwich heftig — die Glasröhre platzte.

6) Eine dünnwandige Glasröhre zur Hälfte mit Alkohol gefüllt, wurde eine Stunde lang auf $270-280^{\circ}$ erhitzt. Aussen befand sich neben $60-70$ ccm Benzin, $30-40$ ccm Wasser. Die Röhre explodirte nicht. Sie war von aussen durch Wasserdämpfe corrodirt und mit einem dicken, weissen Belag bedeckt, sodass die Wandstärke nicht mehr so dick war wie diejenige gewöhnlicher Probirröhrchen, Bruchtheile eines halben Millimeters. Dieses jedenfalls auch qualitativ sehr geschwächte Glas hatte also den sehr bedeutenden Druck durch äusseren Gegendruck aushalten können.

Dieses sind Resultate der von mir hinter einander angestellten Versuche und sind seither gleich günstige auch von anderer Seite gewonnen worden.



Der Firma Dr. Robert Muencke in Berlin NW. habe ich die Herstellung dieser Schiessöfen übertragen ¹⁾ und gebe ich in obenstehender Abbildung eine von den verschiedenen Formen, in welchen die Firma die Oefen vorrätig hält.

Frankfurt a/M., 29. Januar 1894.

70. Emil Fischer und Robert S. Morrell: Ueber die Configuration der Rhamnose und Galactose.

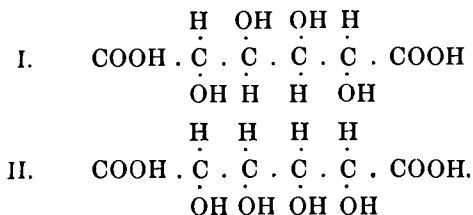
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Während die Configuration der Hexosen, welche sich um den Mannit gruppiren, seit einigen Jahren festgestellt ist, fehlte es bisher an sicheren Anhaltspunkten, um für die Glieder der Dulcitreihe räumliche Formeln zu entwickeln.

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 68536.

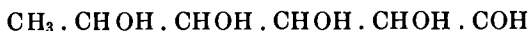
Selbst für die Schleimsäure, welche mit voller Sicherheit als optisch-inactives System erkannt ist¹⁾, blieb noch die Wahl zwischen den Configurationen



Die in der folgenden Mittheilung näher erörterte Verwandlung derselben in Traubensäure sprach allerdings mehr für die Formel I. Aber diese Reaction erschien zu complex, um daraus allein einen endgültigen Schluss zu ziehen.

Wir haben nun auf ganz unerwartete Weise in den Beziehungen der Rhamnose zur Schleimsäure und Taloschleimsäure die Lösung jener Frage gefunden.

Die Rhamnose hat die Structur



und enthält mithin ebenso wie die Aldohexosen vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Der Weg für die Ermittlung ihrer Configuration schien uns angedeutet zu sein durch die Beobachtung von Will und Peters²⁾, dass bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure unter Abspaltung von einem Kohlenstoffatom dieselbe Trioxyglutarsäure entsteht, welche Kiliiani aus der Arabinose erhielt. Wir haben deshalb die aus der Rhamnose durch Anlagerung von Cyanwasserstoff gebildete Rhamnohexonsäure



der gleichen Behandlung unterzogen und zu unserer Ueberraschung grosse Mengen von Schleimsäure gewonnen.

Diese Verwandlung ist nicht allein der erste bis jetzt beobachtete Uebergang von einem Körper der Mannitgruppe zu einem Gliede der Dulcitreihe, sondern versprach auch den Schlüssel für die Aufklärung der letzteren zu geben.

Dazu war nur noch der Beweis erforderlich, dass bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäure das Methyl abgespalten wird. Derselbe ist auf folgende Art gelungen. Die Rhamnohexonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung.

¹⁾ Fischer und Herz, diese Berichte 25, 1247.

²⁾ Diese Berichte 22, 1697.

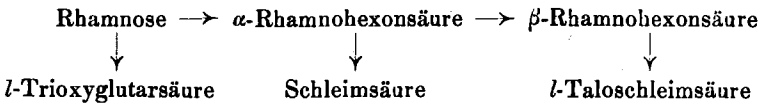
Alle früheren Erfahrungen führen zu dem Schluss, dass die beiden Säuren, welche wir mit α und β bezeichnen wollen, sich durch die verschiedene Anordnung an dem in der Structurformel



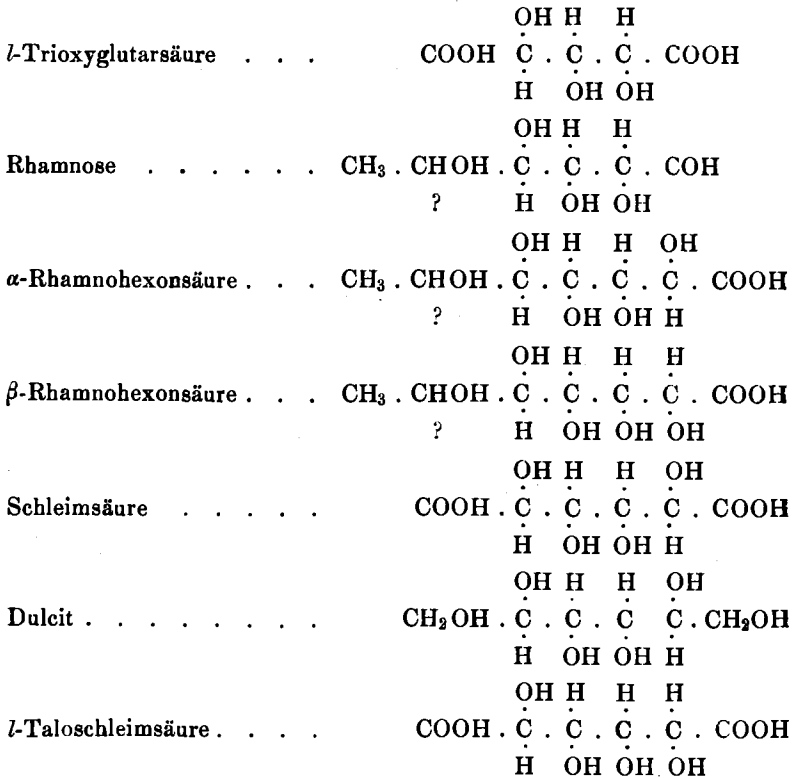
durch Sternchen bezeichneten Kohlenstoff unterscheiden.

Die neue β -Rhamnohexonsäure liefert nun bei der Oxydation mit Salpetersäure das optische Isomere der Taloschleimsäure¹⁾. Da die letztere aus der natürlichen *d*-Galactose erhalten wurde, so muss sie jetzt zur Unterscheidung vom Isomeren *d*-Verbindung genannt werden.

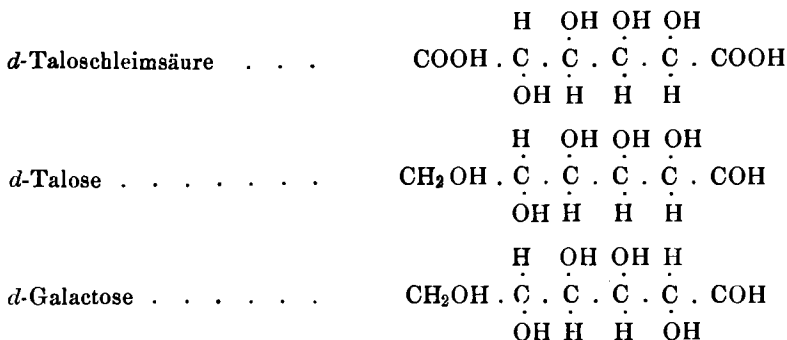
Die zuvor erwähnten Verwandlungen werden dementsprechend durch folgendes Schema dargestellt.



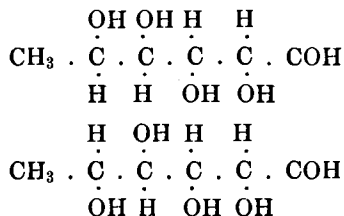
Mit Hilfe desselben lassen sich aus der bekannten Configuration der *l*-Trioxyglutarsäure in unzweideutiger Weise folgende Formeln ableiten.



¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 3625.



Da in der Rhamnose und ihren Carbonsäuren die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an dem mit ? markierten Kohlenstoff vorläufig nicht festzustellen ist und mithin für den Zucker die beiden Formeln



gleichberechtigt sind, so bleibt es auch zweifelhaft, ob derselbe ein Derivat der *l*-Mannose oder der *l*-Gulose ist. Jedenfalls wird man bei künftigen pflanzenchemischen Studien zu erwägen haben, ob die Rhamnose vielleicht im Organismus aus einer dieser beiden Hexosen durch partielle Reduction entsteht.

Die Methode, welche bei der Rhamnose zur Aufklärung der Configuration gedient hat, lässt sich zweifellos auch auf die anderen Methylpentosen, die Fucose und Chinovose anwenden. Da nunmehr festgestellt ist, dass bei der Oxydation das Methyl abgespalten wird, so gestaltet sich die Aufgabe hier sogar erheblich einfacher.

Die Bildung der Schleimsäure aus einem Kohlenhydrat bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde früher als Beweis für die Anwesenheit von *d*-Galactose oder deren Anhydride angesehen. Dass diese Probe nicht mehr genügt, wenn es sich um die Unterscheidung der beiden optisch isomeren Zucker handelt, wurde schon bei anderer Gelegenheit bemerkt¹⁾. Die vorstehende Beobachtung, dass auch eine Methylhexonsäure oder wie man ohne besonderen Versuch zufügen kann, eine Methylhexose zu Schleimsäure oxydiert werden kann, macht jene Probe noch unsicherer und man wird sich in Zukunft zum siche-

¹⁾ E. Fischer und J. Herz, diese Berichte 25, 1261.

ren Nachweis der Galactose die Mühe nehmen müssen, den Zucker oder seine einfachen Derivate zu isoliren.

α -Rhamnohexonsäure.

Die Darstellung und Eigenschaften der Säure sind einerseits von Fischer und Tafel¹⁾ und anderseits von Will²⁾ ausführlich genug beschrieben.

Von ihren Derivaten sind bekannt das in kaltem Wasser schwer lösliche Phenylhydrazid³⁾, ferner das schön krystallisirende Baryumsalz und das gummiartige leicht lösliche Calciumsalz.

Für die Unterscheidung und Trennung der Säure von der β -Verbindung waren die folgenden Beobachtungen noch erforderlich.

Das Phenylhydrazid löst sich in 72 Th. Wasser von 17° C. Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass das fein gepulverte Präparat mit einer ungenügenden Menge Wasser 7 Stunden lang unter häufigem Schütteln in Berührung blieb.

Das Baryumsalz ist zwar für die Reinigung der α -Säure recht geeignet, aber es löst sich doch in kaltem Wasser in so reichlicher Menge, dass es für die Trennung von der β -Verbindung nicht ausreicht.

Diesen Zweck erfüllt das bisher unbekannte Cadmiumsalz.

Um dasselbe zu bereiten, kocht man die etwa 4proc. Lösung der Säure oder des Lactons eine halbe Stunde mit ungefähr der gleichen Menge reinem Cadmiumhydroxyd, leitet zum Schluss Kohlensäure durch die heisse Lösung, um basisches Salz zu zerlegen und filtrirt siedend heiss.

Beim Erkalten scheidet sich das Cadmiumsalz zum grössten Theil in farblosen glänzenden Blättchen ab, welche für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für Cd(C₇H₁₃O₇)₂.

Procente: Cd 21.1.

Gef. » » 20.8.

Das Salz verlangt nach einer Bestimmung, welche ähnlich wie beim Hydrazid ausgeführt wurde, zur Lösung 271 Th. Wasser von 14°.

Von kochendem Wasser genügt ungefähr die 20fache Menge. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Das basische Bleisalz der α -Rhamnohexonsäure fällt als schwerer weisser Niederschlag, wenn man die Lösung der Säure oder des Lactons oder noch besser der Salze in der Wärme mit einer Lösung von zweifach basischem Bleiacetat versetzt.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1658 und 2174.

²⁾ Diese Berichte 21, 1813.

³⁾ Diese Berichte 22, 2733.

Das Brucinsalz entsteht beim halbstündigen Kochen der verdünnten wässrigen Lösung der Säure oder des Lactons mit überschüssigem Brucin und bleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit als Syrup zurück, welcher bald krystallisirt. Es ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in der Kälte langsam in warzenförmigen Krystallaggregaten ab, welche bei $120-123^{\circ}$ schmelzen.

Verwandlung der α -Rhamnohexonsäure in Schleimsäure.

Erhitzt man 10 g reines α -Rhamnohexonsäurelacton mit 20 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 auf $40-45^{\circ}$, so entwickelt sich in der Anfangs farblosen Lösung bald salpetrige Säure und nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung der Schleimsäure. Die Menge derselben betrug nach 24 Stunden 3.45 g. Die übrigen Producte der Reaction wurden nicht weiter untersucht. Zur völligen Reinigung wurde die fast farblose rohe Schleimsäure in heisser verdünnter Natronlauge gelöst und in mässiger Wärme durch Salzsäure wieder abgeschieden. Das Präparat schmolz dann gleichzeitig mit einer Controllprobe von reiner Schleimsäure unter Gasentwicklung gegen 214° . Es lieferte ferner das schwer lösliche Natriumsalz und besass auch die Zusammensetzung der Schleimsäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_8$.

Procente: C 34.28, H 4.76.

Gef. » » 34.0, » 4.96.

β -Rhamnohexonsäure.

Eine Lösung von 100 g reinem α -Rhamnohexonsäurelacton und 80 g käuflichem Pyridin in 500 g Wasser wird im Autoclaven durch ein Oelbad während 4 Stunden auf $150-155^{\circ}$ erhitzt. Sie ist dann stark braun gefärbt und ausserdem getrübt. Sie wird deshalb filtrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach Zusatz von 100 g reinem Barythydrat in einer Kupferschale so lange gekocht, bis das Pyridin verschwunden ist. Nach Ersatz des verdampften Wassers wird die Flüssigkeit bis zur neutralen Reaction mit Kohlensäure behandelt, mit reiner Thierkohle aufgeköcht und das hellgelbe Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. In der Kälte scheidet sich dann der grössere Theil der unveränderten α -Säure als Barytsalz aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration eine zweite Krystallisation. Zurückgewonnen wurden im Durchschnitt 60 g Barytsalz, entsprechend 42 pCt. des angewandten Lactons. Eine weitere nicht unerhebliche Menge der α -Säure ist noch in der letzten Mutterlauge enthalten, weil die völlige Krystallisation des Barytsalzes durch die Anwesenheit der isomeren Verbindung verhindert wird. Die Scheidung der beiden Säuren muss deshalb nachträglich durch das Cadmiumsalz geschehen. Zu dem Zweck verdünnt man die letzte

braune Mutterlauge mit Wasser, fällt in der Hitze den Baryt quantitativ mit Schwefelsäure, entfärbt mit Thierkohle und kocht die filtrirte Flüssigkeit eine halbe Stunde mit einem Ueberschuss von reinem Cadmiumhydroxyd. Zum Schluss leitet man etwa eine halbe Stunde Kohlensäure durch und filtrirt siedend heiss. Beträgt das Volumen der Flüssigkeit bei den oben angegebenen Mengen nicht mehr als $\frac{3}{4}$ L., so scheidet sich beim 12stündigen Stehen der allergrösste Theil der α -Säure als Cadmiumsalz (etwa 15 g) ab. Ein kleiner Rest desselben krystallisirt noch, wenn das Filtrat zum dünnen Syrup eingedampft 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur steht.

Die abermals filtrirte Lösung enthält nun das Cadmiumsalz der β -Rhamnohexonsäure. Dasselbe krystallisirt nicht. Beim Eindunsten der Lösung bleibt es als Gummi, welcher allmählich hart wird. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol gar nicht, aber in 70proc. noch recht leicht löslich. Ebenso leicht löslich in Wasser und gleichfalls amorph sind das Baryum- und Calciumsalz.

Zu beachten ist, dass die Säure auch durch eine Lösung von zweifach basischem Bleiacetat nicht gefällt wird.

Schönere Eigenschaften hat die Brucinverbindung. Um dieselbe zu gewinnen, wird die aus dem Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff gewonnene Säure in etwa 10proc. wässriger Lösung mit überschüssigem Brucin gekocht. Beim Verdampfen der nach dem Erkalten filtrirten Flüssigkeit bleibt das Brucinsalz vermisch mit überschüssiger Base als schwach gelber Syrup, welcher bald theilweise krystallisirt. Nach 12stündigem Stehen wird die Masse mit kaltem absolutem Alkohol angerührt, dann filtrirt, auf Thon getrocknet, die feste Masse in heissem absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Hierdurch wird das überschüssige Brucin, welches in der Lösung bleibt, entfernt. Das ausgeschiedene Salz löst man in der 10fachen Menge heissem absolutem Alkohol.

Beim mehrtägigen Stehen scheidet es sich daraus in kugeligen Krystallaggregaten ab, welche zwischen 114—118° schmelzen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht, in Aceton schwer und in Aether sehr schwer löslich.

Um daraus die freie Säure zu gewinnen, versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem, heissem, concentrirtem Barytwasser. Dabei fällt das Brucin als Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Man verdampft die kalt filtrirte Lösung zur Trockne und entfernt die kleinen Mengen des noch vorhandenen Brucins durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol. Dann wird das Barytsalz, wieder in Wasser gelöst, genau mit Schwefelsäure gefällt, mit wenig Thierkohle gekocht und das Filtrat zum Syrup verdampft.

Derselbe enthält vorwiegend das Lacton der β -Rhamnohexonsäure neben wenig freier Säure und erstarrt bei mehrstündigem

Stehen krystallinisch. Zur Reinigung wird das Präparat mit der zwanzigfachen Menge Aceton ausgekocht, wobei etwas anorganische Substanz zurückbleibt. Aus dem eingeeengten Filtrat scheidet sich das Lacton beim längeren Stehen als harte Krystallkruste ab, welche aus kleinen farblosen glänzenden Platten besteht. Für die Analyse wurde dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_6$.

Procente: C 43.75, H 6.25.

Gef. » » 43.8, » 6.36.

Das Lacton schmilzt wie fast alle Lactone der Zuckergruppe nicht ganz constant bei $134-138^{\circ}$ ohne Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und dreht stark nach rechts. Eine wässrige Lösung im Gesamtgewicht von 4.8212 g, welche 0.4784 g oder 9.924 pCt. Lacton enthielt, und das specifische Gewicht 1.03 besass, drehte im 1 Decimeter-Rohr bei 20° im Mittel verschiedener Ablesungen 4.43° nach rechts.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = + 43.34.$$

Das Drehungsvermögen war nach 12 Stunden nicht verändert.

Für die Bereitung des reinen Lactons ist der Umweg über das Brucinsalz nicht unbedingt nöthig. Man kann dasselbe auch direct aus dem Cadmiumsalz gewinnen. Nachdem das Salz der α -Rhamnohexonsäure durch Krystallisation möglichst vollständig entfernt ist, wird die verdünnte wässrige Lösung der β -Verbindung durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat zum dünnen Syrup verdampft. Derselbe besteht aus annähernd gleichen Theilen Lacton und Säure, enthält aber noch Asche.

Beim längeren Stehen (etwa eine Woche) scheidet er häufig spontan das Lacton krystallinisch ab. Rascher findet das beim Eintragen eines Krystalls statt.

Löst man dann die ganze Masse in heissem Aceton, so krystallisiert aus der eingeeengten Flüssigkeit beim Erkalten das reine Lacton ziemlich rasch aus.

β -Rhamnohexonsäure-Phenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

Zur Bereitung desselben kann die rohe aus dem Cadmiumsalz gewonnene syrupöse Säure dienen. Sie wird in der gleichen Quantität Wasser gelöst, dann ebenso viel reines Phenylhydrazin zugegeben und das Gemisch anderthalb Stunden in einem mit Kühlrohr versehenen Gefäss auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten extrahirt man die dunkelrothe Flüssigkeit zur Entfernung des Phenylhydrazins wiederholt mit Aether. Behandelt man den Rückstand mit einem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 3 Theilen Aether, so erstarrt er bald krystallinisch und lässt sich von dem grössten Theil

des rothen Farbstoffes durch Waschen mit demselben Gemisch befreien. Das Rohproduct wird aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Aceton umkrystallisirt. Von Letzterem ist etwa die 200fache Menge nöthig; aus der auf $\frac{1}{3}$ Volumen eingedampften Lösung scheidet sich das Hydrazid in feinen glänzenden Blättchen ab.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O_6N_2$.

Procente: N 9.3.

Gef. » » 9.3.

Dasselbe beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 170° unter schwacher Gasentwicklung. In Wasser ist es sehr leicht löslich und unterscheidet sich dadurch ebenso wie durch den viel niedrigeren Schmelzpunkt von der α -Verbindung.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das

Phenylhydrazid der Rhamnonsäure

dargestellt. Dasselbe ist dem Derivat der α -Rhamnohexonsäure sehr ähnlich. Es löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol und krystallisirt in farblosen Blättchen, welche beim raschen Erhitzen gegen 186 — 190° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse. Ber. für $C_8H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

Procente: N. 10.37.

Gef. » » 10.64.

Verwandlung der β -Rhamnohexonsäure in die α -Verbindung.

Für den Versuch diente ein Präparat, welches durch das Cadmiumsalz von α -Säure sorgfältig befreit war.

Zwei Gramm des Syrups wurden mit der gleichen Menge Pyridin und 10 g Wasser 4 Stunden im Oelbade auf 150 — 155° erhitzt und dann die Lösung genau so behandelt wie bei der Darstellung der β -Rhamnohexonsäure, wobei die α -Säure als Cadmiumsalz zur Abscheidung kam: von letzterem wurden 0.5 g erhalten. Zur weiteren Identificirung der α -Säure wurde aus dem Salz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen das sofort krystallisirende Lacton und daraus das Phenylhydrazid dargestellt. Letzteres schmolz ebenso wie eine Controlprobe beim raschen Erhitzen zwischen 210 und 215° unter Zersetzung. Dieser Versuch ist ein Beweis für die Stereoisomerie der beiden Säuren, er wird noch ergänzt durch die nachfolgende Beobachtung.

Reduction der β -Rhamnohexonsäure.

Wird das Lacton in kalter 10procentiger wässriger Lösung in der bekannten Weise durch Natriumamalgam und Schwefelsäure reducirt, so entsteht in reichlicher Menge der zugehörige Zucker. Zum genaueren Studium desselben genügte unser Material nicht, wir

haben uns deshalb darauf beschränkt, das Phenylsazon darzustellen. Dasselbe schmolz beim raschen Erhitzen gegen 200° unter Zersetzung und zeigte auch in den übrigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen, aus α -Rhamnohexose entstehenden Rhamnohexosazon¹⁾. Dieses Resultat bestätigt die obige Voraussetzung, dass α - und β -Rhamnohexonsäure sich nur durch die verschiedene Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem mit Carboxyl verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden.

Bildung der *l*-Taloschleimsäure aus β -Rhamnohexonsäure.

Obschon der Vorgang genau der Entstehung der Schleimsäure aus der α -Rhamnohexonsäure entspricht, so ist doch die Ausführung des Versuchs wegen der schwierigen Isolirung der Taloschleimsäure ungleich mühsamer.

Als Material diente die aus dem Cadmiumsalz bereitete rohe β -Rhamnohexonsäure, nachdem zuvor die α -Verbindung möglichst vollständig als Cadmiumsalz entfernt war.

25 g des Syrups wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2, auf $45-50^{\circ}$ erhitzt. Nach etwa 10 Minuten trat eine lebhaftere Reaction ein, welche durch Kühlen gemässigt wurde. Als dieselbe vorüber war, wurde die Flüssigkeit noch 28 Stunden auf 50° gehalten. Die Lösung war dann schwach gelb und klar, da Schleimsäure nicht abgeschieden war. Sie wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und im Vacuum bei $40-50^{\circ}$ eingedampft. Zur völligen Entfernung der Salpetersäure wurde der Rückstand noch mehrmals in Wasser gelöst und wieder im Vacuum bis zum Syrup verdampft. Für die Isolirung der Taloschleimsäure diente dann das Calciumsalz. Der rohe Syrup wurde in 500 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat 15 Minuten lang gekocht, wobei die Flüssigkeit sich stark roth färbte. Man fügte deshalb zum Schluss etwas Thierkohle hinzu, bis sie schwach gelb geworden war und verdampfte das Filtrat im Vacuum bei 50° auf 250 ccm. Nach 12stündigem Stehen betrug die Menge des auskrystallisirten Calciumsalzes 3 g. Die Mutterlauge, welche schwach sauer geworden war, wurde im Vacuum ungefähr auf die Hälfte eingelampft und dann mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol gefällt. Dabei bleiben die Kalksalze in Lösung, welche die Krystallisation des Taloschleimsäuren Kalks verhindern. Letzterer wurde filtrirt und in ungefähr 150 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei er anfangs schmilzt. Beim Erkalten schieden sich 2.5 g Calciumsalz aus. Einen kleinen Rest desselben Salzes kann man noch aus der vereinigten Mutterlauge gewinnen, indem man den Alkohol zuerst wegekocht, dann mit Bleiacetat

¹⁾ Diese Berichte 23, 3105.

fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und schliesslich durch Kochen mit Calciumcarbonat wieder das Kalksalz herstellt. Die gesammte Ausbeute betrug 6.2 g, d. i. 25 pCt. der angewandten syrupösen β -Rhamnoboxonsäure. Zur Reinigung des rohen Salzes, welches eine kleine Menge von Schleimsäure enthält, diente dasselbe Verfahren, welches bei der *d*-Taloschleimsäure benutzt wurde.¹⁾ Das so gewonnene farblose Präparat gab nach dem Trocknen bei 105° folgende Werthe, welche leidlich zu der Formel $C_6H_8O_8Ca$ stimmen.

Analyse: Ber. Procente: Ca 16.1, C 29.0, H 3.2,
 Gef. » » 16.0, » 28.6, 28.5, 28.9, » 3.6, 3.45, —

Aus dem Kalksalz wurde in der üblichen Weise durch Zerlegung mit Oxalsäure die freie *l*-Taloschleimsäure bereitet. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung blieb ein Syrup, welcher beim längeren Stehen theilweise erstarrte. Derselbe wurde mit kaltem Aceton ausgelaugt und der feste Rückstand mit sehr viel Aceton ausgekocht. Aus der stark concentrirten Lösung schied sich beim Erkalten die reine Säure in kleinen farblosen Krystallen ab. Die erste Aceton-Mutterlauge hinterlässt, wenn sie mit Wasser verdünnt und abgedampft wird, einen Syrup, welcher jedesmal beim längeren Stehen die krystallisirte Säure ausscheidet und dieses Schauspiel wiederholt sich bei gleicher Behandlung der Mutterlauge. Die Erscheinung erklärt sich durch die Bildung einer Lactonsäure, welche syrupförmig und in Aceton leicht löslich ist, aber beim Abdampfen mit Wasser theilweise in die zweibasische Säure zurückgeht. Die Bildung dieser Lactonsäure erschwert die Darstellung der reinen *l*-Taloschleimsäure ausserordentlich und die uns schliesslich zu Gebote stehende Menge war so gering, dass wir auf die Analyse verzichten und uns auf den Vergleich mit der *d*-Verbindung beschränken mussten. In Bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit können wir das früher bei der *d*-Verbindung Gesagte hier wörtlich wiederholen. Degegen ist das optische Verhalten selbstverständlich umgekehrt. Die quantitative Bestimmung konnte leider auch wegen Materialmangel nur approximativ ausgeführt werden.

Eine wässrige Lösung, welche 1.84 pCt. Säure enthielt und das spec. Gew. 1.009 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeterrohr 0.63° nach links. Das würde der specifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = -33.9^\circ$ entsprechen. Für die *d*-Verbindung wurde früher ebenfalls als Annäherungswerth $[\alpha]_D = +29.4^\circ$ gefunden.

Die Differenz zwischen beiden Zahlen liegt unter den angegebenen Bedingungen innerhalb der Beobachtungsfehler.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3625.

haben uns deshalb darauf beschränkt, das Phenylosazon darzustellen. Dasselbe schmolz beim raschen Erhitzen gegen 200° unter Zersetzung und zeigte auch in den übrigen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem früher beschriebenen, aus α -Rhamnohexose entstehenden Rhamnohexosazon¹⁾. Dieses Resultat bestätigt die obige Voraussetzung, dass α - und β -Rhamnohexonsäure sich nur durch die verschiedene Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem mit Carboxyl verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden.

Bildung der *l*-Taloschleimsäure aus β -Rhamnohexonsäure.

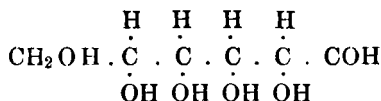
Obschon der Vorgang genau der Entstehung der Schleimsäure aus der α -Rhamnohexonsäure entspricht, so ist doch die Ausführung des Versuchs wegen der schwierigen Isolirung der Taloschleimsäure ungleich mühsamer.

Als Material diente die aus dem Cadmiumsalz bereitete rohe β -Rhamnohexonsäure, nachdem zuvor die α -Verbindung möglichst vollständig als Cadmiumsalz entfernt war.

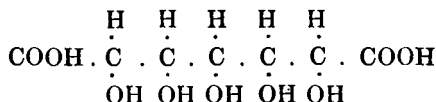
25 g des Syrups wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2, auf $45-50^{\circ}$ erhitzt. Nach etwa 10 Minuten trat eine lebhafte Reaction ein, welche durch Kühlen gemässigt wurde. Als dieselbe vorüber war, wurde die Flüssigkeit noch 28 Stunden auf 50° gehalten. Die Lösung war dann schwach gelb und klar, da Schleimsäure nicht abgeschieden war. Sie wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und im Vacuum bei $40-50^{\circ}$ eingedampft. Zur völligen Entfernung der Salpetersäure wurde der Rückstand noch mehrmals in Wasser gelöst und wieder im Vacuum bis zum Syrup verdampft. Für die Isolirung der Taloschleimsäure diente dann das Calciumsalz. Der rohe Syrup wurde in 500 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat 15 Minuten lang gekocht, wobei die Flüssigkeit sich stark roth färbte. Man fügte deshalb zum Schluss etwas Thierkohle hinzu, bis sie schwach gelb geworden war und verdampfte das Filtrat im Vacuum bei 50° auf 250 ccm. Nach 12stündigem Stehen betrug die Menge des auskrystallisirten Calciumsalzes 3 g. Die Mutterlauge, welche schwach sauer geworden war, wurde im Vacuum ungefähr auf die Hälfte eingelampft und dann mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol gefällt. Dabei bleiben die Kalksalze in Lösung, welche die Krystallisation des Taloschleimsäuren Kalks verhindern. Letzterer wurde filtrirt und in ungefähr 150 ccm siedendem Wasser gelöst, wobei er anfangs schmilzt. Beim Erkalten schieden sich 2.5 g Calciumsalz aus. Einen kleinen Rest desselben Salzes kann man noch aus der vereinigten Mutterlauge gewinnen, indem man den Alkohol zuerst wegekocht, dann mit Bleiacetat

¹⁾ Diese Berichte 23, 3105.

neue Pentoxypimelinsäure gewonnen. Letztere ist nun ebenso wie das von Kiliani erhaltene Isomere (*diese Berichte* 22, 521) optisch activ. Das wäre nicht möglich, wenn die *d*-Galactose die Formel



oder deren Spiegelbild hätte, denn dann müsste eine der beiden Pentoxypimelinsäuren mit der Formel



optisch inactiv sein.

Die Versuche, welche Herr V. Hänisch auf meine Veranlassung ausführte, werden später ausführlich mitgetheilt.

E. Fischer.

71. Emil Fischer und Arthur W. Crossley: Oxydation der Zuckersäure und Schleimsäure mit Kaliumpermanganat.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 5. Februar.)

Die zuerst von Liebig bei der Oxydation des Milchzuckers mit verdünnter Salpetersäure beobachtete Bildung von Weinsäure findet bekanntlich auch bei der Zuckersäure statt.

Unter denselben Bedingungen entsteht aus der Schleimsäure nach den Angaben von Carlet¹⁾ und von Hornemann²⁾ die Traubensäure. Den letzten Versuch, welcher uns für die geometrische Betrachtung der Dulcitgruppe wichtig schien, haben wir wiederholt und gefunden, dass derselbe recht ungenügende Resultate liefert. Die reine Schleimsäure ist in Salpetersäure von verschiedener Concentration, selbst beim Kochen ausserordentlich schwer löslich und wird deshalb so langsam angegriffen, dass es unmöglich ist, auf diese Weise irgend wie erhebliche Mengen von Traubensäure zu gewinnen.

Wir haben deshalb eine bessere Oxydationsmethode gesucht und in der Anwendung des Permanganats gefunden.

Dasselbe wirkt in der gleichen Art auf die Zucker- und Schleimsäure und erzeugt daraus Rechts-Weinsäure beziehungsweise Traubensäure. Gleichzeitig entsteht in überwiegender Menge Oxalsäure.

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1861, 367. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 89, 305.