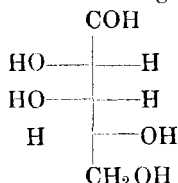


100. Emil Fischer und Otto Bromberg: Ueber eine neue Pentonsäure und Pentose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen von Hrn. Fischer.)

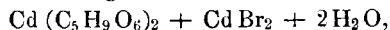
Von den 8 nach der Theorie möglichen Pentosen sind bis jetzt 4 bekannt: die Xylose, Ribose und die beiden Arabinosen. Rechnet man dazu die optischen Antipoden der zwei ersten Zucker, deren Eigenschaften vorauszusehen sind, so bleibt nur noch ein optisches Paar von unbekannter Qualität übrig. Die eine dieser beiden Verbindungen haben wir nun aus der Xylose nach derselben Methode gewonnen, welche schon in so vielen anderen Fällen zu neuen Zuckern geführt hat. Die der Xylose entsprechende Xylonsäure wurde durch Erhitzen mit Pyridin in eine stereomere Verbindung verwandelt, welche durch ihr schön krystallisirendes Lacton charakterisirt ist. Wir nennen dieselbe vorläufig Lyxonsäure. Die Reduction des Lactons lieferte dann den neuen Zucker, die Lyxose. Derselbe steht offenbar zur Xylose in demselben Verhältniss wie Mannose zur Glucose. Wir geben ihm deshalb die Configurationsformel:



wonach sein rationeller Name entsprechend der früher vorgeschlagenen Nomenclatur ¹⁾ Pentose — — + oder Pentantetronal — — + sein würde.

Lyxonsäure.

Die für unsere Zwecke nöthige Xylonsäure haben wir aus dem Zucker im Wesentlichen nach der Vorschrift von Allen und Tollens²⁾ dargestellt und durch das von Bertrand entdeckte, leicht krystallisirende Cadmiumxylonobromid³⁾ isolirt. Wenn für die Oxydation auf 1 Theil Xylose 1¹/₂ Theile Brom genommen und nach dreitägiger Einwirkung bei einer Temperatur von 10—15° das überschüssige Brom durch Erwärmen der stark bewegten Flüssigkeit in einer Schale verdampft wurde, so betrug die Ausbeute an Doppelsalz,



175 pCt. des angewandten Zuckers oder 70 pCt. der Theorie. Für die Umlagerung ist die Isolirung der reinen Xylonsäure überflüssig. Es genügt die Entfernung des Cadmiums. Zu dem Zweck werden

¹⁾ Diese Berichte 27, 3222.

²⁾ Ann. d. Chem. 260, 306.

³⁾ Bull. soc. chim. Paris [3] 5, 555.

10 Theile Doppelsalz in 100 Theilen Wasser heiss gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit am besten mit einem Ballonfilter filtrirt. Man neutralisirt dann mit Pyridin und verdampft die Lösung auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens. Jetzt fügt man 4 Theile Pyridin zu und erhitzt im verschlossenen Gefäss $3\frac{1}{2}$ Stunden im Oelbade auf 135° . Die wenig gefärbte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von reinem Barythydrat, welches in heissem Wasser gelöst ist, gekocht, bis alles Pyridin verjagt ist und dann der Baryt mit der gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat enthält die Lyxonsäure neben der unveränderten Xylonsäure, etwas Brenzschleimsäure und anderen Producten. Um daraus zunächst die Xylonsäure wiederzugewinnen, kocht man die Flüssigkeit mit überschüssigem Cadmiumcarbonat und überlässt das ziemlich stark concentrirte Filtrat der Krystallisation. Dabei fällt das Doppelsalz von xylonsaurem Cadmium und Bromcadmium im Laufe von 12 Stunden grösstentheils aus. Das weiter concentrirte Filtrat liefert eine neue, aber viel geringere Krystallisation. Die Menge des wiedergewonnenen Salzes beträgt 35—40 pCt. des angewandten. Aus der Mutterlauge wird das Cadmium durch Schwefelwasserstoff, der Bromwasserstoff durch Silberoxyd und das in Lösung gegangene Silber wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt, und dann das Filtrat zum Syrup verdampft. Die Menge des letzteren beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ des angewandten Cadmiumsalzes; er enthält die Lyxonsäure grösstentheils als Lacton. Um dasselbe zu isoliren, wird der Syrup in möglichst dünner Schicht in einer Kochflasche ausgebreitet und mit der 20fachen Gewichtsmenge Essigäther $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Concentrirt man dann die Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens, so scheidet sich beim Erkalten das Lyxonsäurelacton nach kurzer Zeit in farblosen prismatischen Krystallen ab. Dieses Auslaugen mit Essigäther muss aber 10—20 mal wiederholt werden, da das Lyxonsäurelacton nicht allein schwer löslich ist, sondern auch aus dem Syrup recht schwer extrahirt wird. Ausserdem ist es nöthig, den bald sehr hart werdenden Syrup nach je zweimaligem Auslaugen mit so viel Wasser vorsichtig anzufeuchten, dass er beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder dünnflüssig wird. Die Ausbeute betrug 7.6 pCt. vom angewandten Cadmiumdoppelsalz oder 19 pCt. der Theorie, wenn die Umwandlung der Xylonsäure eine vollständige wäre. Gleichzeitig mit dem Lyxonsäurelacton wird Brenzschleimsäure aus dem Syrup extrahirt; dieselbe bleibt bei der Abscheidung des Lyxonsäurelactons in den Mutterlaugen; ihre Menge beträgt übrigens nur wenige Procente der angewandten Xylonsäure, wenn man bei der Umlagerung nicht über 135° hinausgegangen ist. Ueber die Hälfte des Syrups ist in heissem Essigäther unlöslich; die darin enthaltenen Producte haben wir nicht näher untersucht.

Zur völligen Reinigung des Lyxonsäurelactons, welches höchstens schwach gelb gefärbt ist, genügt zweimaliges Umkrystallisiren aus Essigäther, von welchem ungefähr 200 Theile in der Hitze zur Lösung nöthig sind. Mit einem solchen Präparate, dessen Schmelzpunkt bei $113-114^{\circ}$ (corr. $114-115^{\circ}$) lag und sich auch beim weiteren Umkrystallisiren nicht änderte, wurde die optische Bestimmung ausgeführt, während für die Analyse das nur einmal krystallisirte Product diente.

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_5$.

Procente: C 40.54, H 5.40.

Gef. » » 40.40, » 5.61.

Das Lacton reagirt neutral, nimmt aber beim längeren Stehen der wässrigen Lösung eine ganz schwach saure Reaction an. Es löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in ziemlich grossen Prismen oder Nadeln krystallisirt; es ist in Aether nahezu unlöslich.

Die frisch bereitete wässrige Lösung, welche 9.783 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.035 hatte, drehte bei 20° im Eindicimeterrohr 8.34 nach rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung.

$$[\alpha]_D^{20} = + 82.4^{\circ}.$$

Die Drehung war nach 12 Stunden nicht verändert und die Lösung hinterliess beim Verdampfen wieder das reine Lacton.

Für das genaue Studium der Salze reichte unser Material an Lyxonsäure nicht aus. Wie aus der Darstellung hervorgeht, bildet das Cadmiumsalz mit dem Bromcadmium keine schwer lösliche Doppelverbindung. Das ist neben den schönen Eigenschaften des Lactons das beste Mittel, um die Lyxonsäure von der Xylonsäure zu unterscheiden und zu trennen. Das Brucinsalz löst sich leicht in Wasser; von siedendem Alkohol verlangt es ungefähr 40 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Abkühlen schnell in farblosen, mikroskopischen, schief abgeschnittenen Prismen oder Platten, welche bei $172-174^{\circ}$ (corr. $174-176^{\circ}$) schmelzen. Wegen seiner schönen Eigenschaften ist es auch zur Isolirung der Lyxonsäure brauchbar. Durch eine concentrirte Lösung von zweifach-basisch essigsaurem Blei wird das Lacton in gelinder Wärme als basisches Bleisalz gefällt; aber dasselbe löst sich wieder in einem Ueberschuss des Fällungsmittels besonders beim Erwärmen klar auf.

Das Phenylhydrazid entsteht sehr leicht beim Erwärmen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, wobei das anfangs klare Gemisch krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol scheidet sich dasselbe in farblosen, kleinen, meist kugelig verwachsenen speerartigen Krystallen ab, welche bei 162

bis 163° (corr. $164-165^{\circ}$) schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_9O_5N_2H_2C_6H_5$ haben.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_5N_2$.

Procente: C 51.56, H 6.25, N 10.94.

Gef. » » 51.47, » 6.44, » 10.66.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht und in kaltem Alkohol schwer löslich; sie lässt sich infolgedessen aus heissem Alkohol gut umkrystallisiren.

Verwandlung der Lyxonsäure in Xylonsäure. Dieselbe findet unter denselben Bedingungen wie die umgekehrte Reaction statt. Für den Versuch diente ganz reines Lyxonsäurelacton, welches mit der gleichen Menge Pyridin und der zehnfachen Menge Wasser 4 Stunden im Oelbad auf 135° erhitzt wurde. Nach Entfernung des Pyridins durch Baryt und der Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure wurde die Flüssigkeit durch Kochen mit Cadmiumcarbonat neutralisirt und nach Zusatz einer genügenden Menge von Bromcadmium auf Cadmiumxylobromid verarbeitet. Die Menge des charakteristischen Salzes betrug 80 pCt. des angewandten Lactons, was einer Ausbeute von 32 pCt. der Theorie an Xylonsäure entspricht.

Lyxose.

Die Reduction des Lactons zum Zucker wird in der früher öfter beschriebenen Weise durch Schütteln der eiskalten 10 procentigen wässrigen Lösung mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam ausgeführt, wobei die Flüssigkeit durch häufigen Zusatz sehr kleiner Mengen von Schwefelsäure ganz schwach sauer gehalten werden muss. Der Wasserstoff wird nicht so vollkommen fixirt wie in ähnlichen Fällen; infolgedessen dauert die Operation länger und erfordert mehr Amalgam. Sie wurde unterbrochen, als auf 1 Theil Lacton 20 Theile Amalgam angewandt waren und eine Probe der Flüssigkeit die achtfache Menge Fehling'scher Lösung reducirte. Zur Isolirung des Zuckers wurde die Flüssigkeit, nachdem sie eine Stunde lang schwach alkalisch gestanden hatte, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade eingedampft und dann in die achtfache Menge siedenden absoluten Alkohols eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze müssen nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst und wiederum in Alkohol eingetragen werden. Die alkoholischen Filtrate hinterlassen beim Verdampfen einen hellgelben Syrup, welcher ein Gemisch von Lyxose und organischen Natriumsalzen ist. Letztere bleiben zum grössten Theil zurück, wenn man die Masse abermals mit der 300 fachen Menge absolutem Alkohol längere Zeit auskocht. Beim Verdampfen erhält man dann einen Syrup, der verhältnissmässig wenig Asche mehr enthält. Da uns nur einige Gramm des Zuckers zur Verfügung

standen, so ist uns seine völlige Reinigung nicht gelungen. Wir haben auch kein charakteristisches Derivat gefunden. Das Phenylhydrazon ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und das Osazon ist nach Löslichkeit und Schmelzpunkt identisch mit dem Xylosazon. In ungefähr 10 procentiger Lösung drehte der rohe Zucker bei weissem Lichte im Eindicimeterrohr 0.6° nach links. Selbstverständlich sind wir weit davon entfernt, diesen Werth auch für den reinen Zucker anzunehmen. Bei der schwachen Drehung ist es wohl möglich, dass die Verunreinigungen von erheblichem Einfluss sind und sogar das Zeichen der Drehung ändern.

Nach der oben angenommenen Configuration steht die Lyxose in naher Beziehung zu den Verbindungen der Dulcitreihe, und sie müsste bei Anlagerung von Blausäure *d*-Galactonsäure oder *d*-Talonsäure, beziehungsweise ein Gemisch dieser beiden liefern. Wir haben diesen theoretischen Schluss nur flüchtig prüfen können, da wir nur 1 g des Zuckers dafür verwenden konnten. Derselbe wurde in 1 ccm einer 20 procentigen wässrigen Lösung von Blausäure aufgelöst. Die Reaction trat bald ein und nach 2 Tagen war die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt. Sie wurde nun mit überschüssigem Baryt gekocht, bis das Ammoniak verschwunden war, dann mit Schwefelsäure genau gefällt, mit Thierkohle entfärbt und das Filtrat verdampft. Es blieb ein brauner Syrup, dessen Verarbeitung auf die Hexonsäuren uns nicht lohnend schien. Wir haben ihn deshalb sofort mit der fünffachen Menge verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 auf dem Wasserbade verdampft, um die zweibasischen Säuren zu bereiten, und es ist uns so gelungen, allerdings nur in kleiner Menge, eine farblose krystallisirte Säure zu gewinnen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich war, sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess, gegen 215° unter Gasentwicklung schmolz und mithin alle Merkmale der Schleimsäure besass.

Der Versuch bedeutet also eine Verknüpfung der Dulcitgruppe mit der Lyxose und Xylose, wie dieselbe durch die Theorie vorausgesehen war. Mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit darf man jetzt erwarten, dass die Lyxose auch durch den Abbau der Galactose nach dem schönen Verfahren von Wohl erhalten wird, und da Hr. Wohl uns mittheilte, dass er mit solchen Versuchen beschäftigt sei, so haben wir um so lieber auf die nähere Untersuchung des Zuckers verzichtet, da derselbe aller Wahrscheinlichkeit nach aus der Galactose viel leichter und billiger herzustellen ist.