

Die sogenannte »Dinitrostilbendisulfosäure« von Fischer und Hepp (Ber. 26, 2234), erhalten durch Oxydation ihrer »Dinitrostilbendisulfosäure«, scheint eine andere Constitution zu haben. Die Thatsache, dass diese Verbindung ein gelber Farbstoff ist, macht die ihr zugeschriebene Constitution mindestens sehr zweifelhaft.

p-Nitrobenzaldehyd-*o*-sulfosäure.

20 g dinitrostilbendisulfosaures Natrium werden in 500 ccm kaltem Wasser gelöst und in diese auf ungefähr 10° abgekühlte Lösung lässt man langsam eine Lösung von 8.75 g Kaliumpermanganat in 175 ccm kaltem Wasser einfließen. Nach vollendeter Oxydation wird aufgewärmt, um die Abscheidung des gebildeten Braunsteins zu erleichtern, letzterer abfiltrirt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure so lange eingedampft, bis beim Abkühlen die Sulfosäure des Nitrobenzaldehyds auskrystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Die Alkalisalze bilden kleine farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser. In wässriger Lösung verbindet sich die Säure mit essigsauerm Anilin unter Bildung eines gelben Niederschlages des Anilids, und mit essigsauerm Phenylhydrazin bildet sie einen orangerothern Niederschlag des Hydrazons.

Manchester, Laboratorium der Clayton Aniline Co. Ltd.

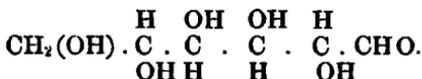
544. A. Wohl und E. List: Abbau der Galactose.

(Eingegangen am 22. December.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Die Configuration der Schleimsäure ist von E. Fischer und R. S. Morell¹⁾ aus den Beziehungen der Schleimsäure und Talschleimsäure zu den Rhamnohexonsäuren abgeleitet worden.

Durch weitere Erwägungen, auf das gleiche thatsächliche Material gestützt, gelangte E. Fischer auch zu der sterischen Formel der *d*-Galactose



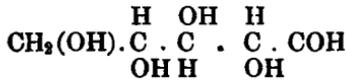
Die lange Reihe von Schlüssen, die hierzu nöthig war, ist durchaus bündig, aber nichtsdestoweniger erscheint es wünschenswerth, das wichtige Ergebniss an neuen experimentellen Thatsachen zu prüfen, wie ja auch die sterischen Formeln für die Zucker der Mannitreihe durch zwei von einander unabhängige Schlussreihen controllirt und

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

sicher gestellt worden sind. Eine solche Controlle musste sich auch hier auf die Beziehungen zu den Pentosen gründen lassen. Ein Zucker der obigen Formel wird nach E. Fischer's Verfahren zum Aufbau der Zuckerarten aus einer Pentose



durch Blausäureaddition und Reduction des entsprechenden Säurelactons entstehen. Diese Pentose ist nur durch die sterische Anordnung an dem mit einem Stern bezeichneten Kohlenstoffatom von der Xylose



verschieden, muss also aus Xylose durch Erhitzen der Xylonsäure und Reduction des Lactons der umgelagerten Säure erhältlich sein. Diesen Weg haben vor einiger Zeit E. Fischer und O. Bromberg¹⁾ eingeschlagen. Die aus der Xylose durch Umlagerung entstandene neue Pentose wurde als Lyxose bezeichnet; dieselbe konnte zwar nicht in Substanz krystallisirt erhalten werden, lieferte aber wohlcharakterisirte Derivate, insbesondere das gut krystallisirte Lacton und Phenylhydrazid der Lyxonsäure. Aus dem Product der Blausäureaddition an die Lyxose konnten die Autoren durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure isoliren und somit einen Zusammenhang zwischen der Lyxose und der Dulcitreihe feststellen. Die Schleimsäure entsteht aber als inactive Verbindung sowohl aus *d*- wie aus *l*-Galactose und deshalb bildet die Auffindung von Schleimsäure bei dieser Reaction wohl eine neue Stütze für die Formel dieser Säure, nicht aber für die Schlüsse, durch welche früher über die sterischen Formeln der *d*- und *l*-Galactose entschieden worden war. Die dafür erforderliche Isolirung des Zuckers selbst, der sich durch Blausäureaddition an die Lyxose bildet, wurde von den genannten Autoren aus Mangel an Material, wie im Hinblick auf die folgende, damals bereits im Gange befindliche Untersuchung aufgegeben.

Vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns²⁾ ein Verfahren gefunden, durch Ueberführung der Oxime der Zuckerarten in Nitrile und Abspaltung von Blausäure Zucker einer höheren Reihe in Zucker der nächst niederen Reihe umzuwandeln. Es wurde so aus *d*-Glucose die *d*-Arabinose erhalten und schon damals der Abbau der Galactose auf die gleiche Art in Aussicht gestellt.

¹⁾ Diese Berichte 29, 581.

²⁾ Diese Berichte 26, 730.

Die Ueberführung der *d*-Galactose in eine bestimmte Pentose ist für die Entscheidung über den Zusammenhang der Dulcitreihe mit den Pentosen natürlich in gleicher Art verwendbar, wie der Uebergang von einer Pentose in die Dulcitreihe durch Aufbau. Da zur Zeit von den vier möglichen Paaren von Pentosen mindestens je ein Glied in Substanz oder in Form wohlcharakterisirter Derivate bekannt ist, genügt es zur Feststellung des gesuchten Zusammenhanges, den durch Abbau der Galactose entstehenden Zucker mit den bekannten Pentosen zu vergleichen.

War die Formel der *d*-Galactose richtig gewählt, so musste die Pentose daraus, wie oben dargelegt worden ist, mit der Lyxose von E. Fischer und O. Bromberg identisch sein. Die nachfolgend beschriebenen Versuche stellen diese Identität ausser jeden Zweifel und bringen somit auf Grund neuen und auf ganz abweichendem Wege gewonnenen, thatsächlichen Materials eine schlagende Bestätigung für die Berechtigung der Schlüsse, mit Hilfe deren E. Fischer die sterischen Formeln der Dulcitreihe abgeleitet hat.

Experimenteller Theil.

Galactosoxim.

Das Galactosoxim ist zuerst von Rischbieth¹⁾ beschrieben worden. In besserer Ausbeute wird es nach der früher²⁾ bei der Darstellung von Glucosoxim befolgten Methode mittelst alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen. 35.5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 17.5 ccm Wasser heiss gelöst; hierzu lässt man eine ebenfalls noch heisse Lösung von 11.5 g Natrium in 200 ccm käuflichen absoluten Alkohols anfangs langsam, dann rascher hinzufliessen. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Chlornatrium ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach, bis das Filtrat ungefähr 300 ccm füllt. Von dieser Lösung, deren Gehalt an Hydroxylamin jodometrisch bestimmt wurde, wurde die auf den Zucker berechnete Menge nebst kleinem Ueberschuss zu einer Lösung von 50 g Galactose in 35 ccm Wasser gegeben und das Gemisch 2 Stunden lang im Wasserbade auf 70° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Oxim als krystallinisches Pulver ab. Ausbeute 85–90 pCt. der Theorie. Das Oxim war fast rein (Schmp. 173–174°, Rischbieth 176°) und wurde direct zur Darstellung des

Pentacetylgalactonsäurenitrils

benutzt. 20 g³⁾ trocknes Galactosoxim wurde mit 20 g ebenfalls trockenem, frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Natriumacetat

¹⁾ Diese Berichte 20, 1674.

²⁾ Diese Berichte 26, 730.

³⁾ Die Verarbeitung grösserer Mengen auf einmal verschlechtert die Ausbeute.

gemischt und dieses Gemisch mit 100 g Essigsäureanhydrid in einem Zweiliterkolben am Rückflusskühler gelinde erhitzt. Nach dem Eintritt der Reaction, die sich durch heftiges Aufschäumen und Dunkel-färbung des Gemisches zu erkennen giebt, wird die Flamme entfernt und das Reactionsproduct sofort in eine kalte Lösung der auf Essigsäure berechneten Menge Natriumcarbonat gegossen. Das anfangs schmierige Product setzt sich nach einiger Zeit als feste schwarze Masse am Boden nieder, wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Körper, der, neben dem Pentacetylgalactonsäurenitril, Zersetzungsproducte und niedere Acetylproducte enthält, mehrere Mal mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt eine schon ziemlich hell gefärbte Krystallmasse, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Ausbeute ungefähr 40 pCt. der Theorie. Nochmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, ist das Product weiss und schmilzt bei 135° (uncorr.).

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

$C_{16}H_{21}NO_{10}$. Ber. C 49.61, H 5.43, N 3.62.

Gef. » 49.30, » 5.74, » 3.75.

Das Pentacetylgalactonsäurenitril ist in Wasser sehr schwer, etwas leichter in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform löslich, unlöslich in Petroläther und Ligroin. Mit verdünntem Alkali und Eisenoxyduloxylösung gelinde erwärmt, giebt die Verbindung starke Blausäurereaction und wird dadurch als Oxynitril charakterisirt.

Acetamidverbindung der Pentose.

10 g Pentacetylgalactonsäurenitril in 30 ccm Alkohol heiss gelöst, wurden zu einer Lösung von Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) in 50 ccm 30-procentigem Ammoniak gegossen und nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur in vacuo bei ca. 40° eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak völlig verschwunden war. Die concentrirte Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen Cyansilber abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die gelösten Silbersalze zu entfernen, mit Thierkohle aufgekocht und nach dem Filtriren wiederum in vacuo eingedampft. Es hinterbleibt ein dicker Krystallbrei, der, mit heissem Alkohol aufgenommen, 2.5 g der Pentosacetamidverbindung liefert. Dies entspricht einer Ausbeute von ungefähr 40 pCt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, schmilzt die Substanz unter lebhafter Zersetzung bei 222–226° (uncorr.). In den äusseren Eigenschaften und den Löslichkeitsverhältnissen ist die Pentosacetamidverbindung der früher¹⁾ beschriebenen

¹⁾ loc. cit.

Acetamidverbindung der *d*-Arabinose sehr ähnlich. Nach mehrtägigem Stehen krystallisirt sie aus einer verdünnten alkoholischen Lösung in langen, zuweilen etwas verfilzten Nadeln aus.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

$C_9H_{16}N_2O_6$. Ber. C 43.27, H 7.20, N 11.20.

Gef. » 43.06, » 7.63, » 11.42.

Die Pentoseacetamidverbindung reducirt Fehling'sche Lösung direct nicht, jedoch nach dem Spalten durch verdünnte Säuren; die Aldehydgruppe des Zuckers ist also durch Acetamid gebunden.

Darstellung der Pentose.

Die Spaltung der Pentoseacetamidverbindung nach dem von dem Einen von uns für die *d*-Arabinose angegebenen Verfahren mittelst starker Schwefelsäure, führte wegen der grösseren Empfindlichkeit der vorliegenden Pentose hier nicht zum Ziel. Es mussten deshalb wiederum durch mehrere Versuchsreihen die Bedingungen festgestellt werden, unter denen sich eine vollständige Spaltung der Acetamidverbindung und zugleich eine völlige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsäures Ammonium, ohne gleichzeitige Zerstörung des gebildeten Zuckers, erzielen liess. Der Zuckergehalt wurde dabei durch das Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung festgestellt, die Umwandlung des Acetamids in essigsäures Ammonium nach der Methode von Ostwald, die darauf beruht, dass essigsäures Ammonium, nicht aber Acetamid mit alkalischer Bromlösung freien Stickstoff liefert.

Auf diese Versuche gründet sich folgendes Verfahren zur Reindarstellung der Pentose; 10 g Acetamidverbindung werden mit 200 g Normalschwefelsäure und 600 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und mit einem Ueberschuss von kohlenurem Baryum aufgekocht; die filtrirte Lösung enthält dann, ausser dem Zucker und dem essigsäuren Ammonium, nur geringe Mengen Ammoniumsulfat und unzersetztes Acetamid. Dieselbe wird in vacuo auf ca. 20 ccm concentrirt, mit 30 ccm verdünnter, ca. 6-fach normaler Schwefelsäure vermischt und zur Entfernung der Essigsäure 15—20 Mal mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Lösung zweckmässig kalt gehalten wird. Hierauf wird zur Abscheidung der Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und allmählich unter Umrühren ungefähr drei Viertel der berechneten Menge Baryhydrat in warmer Lösung, ein Viertel mit kleinem Ueberschuss in kaltgesättigter Lösung zugesetzt, der Ueberschuss durch Kohlensäure sofort entfernt. Die Lösung wird filtrirt und in vacuo eingedampft. Dabei verdunstet das Ammoncarbonat und es hinterbleibt ein nur wenig gefärbter Syrup, der sehr süss schmeckt, einen sehr geringen Aschenrückstand zeigt, jedoch auch nach längerem Stehen nicht krystallisirt. Der Syrup, der ausser dem Zucker nur

noch Spuren Acetamid enthalten kann, zeigt die charakteristischen Zuckerreactionen: er färbt sich mit Alkalien gelb und reducirt Fehling'sche Lösung. Die Ebene des polarisirten Lichts dreht er nach links. Eine Lösung, die 10.67 pCt. Syrup enthielt und das spec. Gewicht 1.035 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeterrohr die Polarisationssebene 1.08° nach links.

Eine Lösung vom spec. Gewicht 1.035 enthält, wenn man die Tabelle für Glucose zu Grunde legt¹⁾, die Reinheit des Syrups vorausgesetzt, 9.2 pCt. Trockensubstanz; für die Pentose würde sich daher unter diesen Annahmen die spec. Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = \text{ungefähr } -11.3$$

ergeben.

Der Zucker wird als Pentose charakterisirt durch Bildung von Furfurol beim Destilliren mit Salzsäure wie durch Bildung eines Pentosazons. Zur Darstellung desselben wird 1 g Pentoseacetamidverbindung mit 8 ccm Normalsalzsäure und 6 ccm Wasser eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade, dann unter Zugabe von Natriumacetat mit 1.2 g Phenylhydrazin, die in 1.2 g 50-proc. Essigsäure gelöst sind, eine halbe Stunde auf 70° erhitzt. Das Pentosazon scheidet sich schon während des Erhitzens als Oel ab, das nach dem Erkalten erstarrt, wobei der übrige Theil in Flocken ausfällt; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt es constant bei 159–160°, wie das Xylosazon und ist, wie dieses, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich.



Die Identität des Osazons mit dem Xylosazon zeigt, dass die beim Abbau der Galactose entstehende Pentose sich von der Xylose nur durch die räumliche Anordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem in nachstehender Formel mit * bezeichneten Kohlenstoffatom:



unterscheiden kann.

Der erhaltene Zucker konnte danach, wenn nicht das optisch Isomere der Xylose vorlag, was von vornherein höchst unwahrscheinlich war und mit der an dem Syrup beobachteten Drehung auch nicht in Einklang gestanden hätte, die von Fischer und Bromberg²⁾ durch Umlagerung der Xylose dargestellte Lyxose sein.

¹⁾ Dies ist mit grosser Annäherung zulässig, da die spec. Gewichte der verschiedenen Zucker in Lösungen von gleichem Procentgehalt nahezu gleich sind.

²⁾ Diese Berichte 29, 581.

Darüber musste die

Oxydation der Pentose

endgiltig entscheiden. Hierzu wurde anfangs die Acetamidverbindung benutzt, die nach ihrer Spaltung mit Normalsalzsäure direct mit Brom oxydirt wurde. Die anwesende Essigsäure sowohl, wie die Ammoniumsalze und das noch vorhandene, freie Acetamid stören jedoch den normalen Verlauf der Reaction. Schon nach dem Hinzufügen des Broms zur hydrolysirten Lösung scheidet sich ein schmutzigbrauner Körper ab, der nicht weiter untersucht wurde, aber, wie auch das Entstehen anderer Nebenproducte, eine völlige Reinigung des gesuchten Oxydationsproductes hindert.

Die Reindarstellung der Säure gelingt erst bei der Verarbeitung des möglichst reinen Zuckers; 3 g des auf die oben beschriebene Weise dargestellten Syrups werden nach der für die Xylonsäure angegebenen Vorschrift von Allen und Tollens¹⁾ in 15 cm Wasser gelöst und mit 6 g Brom bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis alles Brom in Lösung gegangen war. Die Lösung bleibt 3 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Hierauf wird das überschüssige Brom durch rasches Erhitzen in einer Porzellanschale unter Umrühren verjagt, der gebildete Bromwasserstoff durch Silbercarbonat entfernt, das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat nach dem Abfiltriren des Schwefelsilbers in vacuo eingedampft. Aus der concentrirten Lösung wird die Pentonsäure mit zweifach basisch essigsaurem Blei als basisches Bleisalz gefällt, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Das Bleisalz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird das Filtrat zuerst in vacuo, dann in einer Platinschale auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, der schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Wird derselbe nach der von Fischer und Bromberg für das Lyxonsäurelacton angewandten Methode mit der 20-fachen Menge Essigester bis zur Erschöpfung extrahirt und der Essigester auf ein Viertel seines Volumens concentrirt, so scheidet sich beim Erkalten das

Lyxonsäurelacton

in weissen Prismen ab. Dieselben sind leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und zeigen den Schmp. 112° (Fischer und Bromberg haben für Lyxonsäurelacton 113—114° angegeben). Den vollen Beweis für die Identität giebt die Drehung des Lactons.

¹⁾ Ann. d. Chem. 260, 306.

Eine frischbereitete wässrige Lösung, die 10.15 pCt. des Lactons enthält und das spec. Gewicht 1.039 hat, dreht bei 17° im Eindecimeterrohr 8.71° nach rechts. Daraus berechnet sich die spec. Drehung

$$[\alpha]_D = +82.6,$$

was mit der von Fischer und Bromberg beobachteten Zahl +82.4 gut übereinstimmt.

Phenylhydrazid der Lyxonsäure.

Dasselbe wird nach Vorschrift obengenannter Forscher durch Erwärmen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhalten. Zur völligen Reinigung wird es 2 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt, so gereinigt, den constanten Schmp. 162—163°, der mit dem von Fischer und Bromberg beobachteten völlig übereinstimmt, ebenso entsprechen die Lösungsverhältnisse völlig den früheren Betrachtungen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Phenylhydrazid mit Krystallwasser¹⁾.

545. John Procházka: Oxydation des Naphtalins mittelst Permanganat.

(Eingegangen am 18. November.)

Ein Verfahren mittelst Permanganat Phtalsäure darzustellen ist zuerst von R. Henriques²⁾ beschrieben worden. Er gelangt zu derselben durch Oxydation von α -Naphtol in alkalischer Lösung und des dabei gebildeten Zwischenproductes, der sogenannten Phtalonsäure, in saurer Lösung mittelst Braunstein. Seitdem hat J. Tscherniac sich die Darstellung der Phtalonsäure aus Naphtalin mittelst Permanganat und Manganaten³⁾ patentiren lassen. Ueber die genauen Bedingungen, wie diese Oxydation auszuführen ist, sind in dem betreffenden Patente keine Angaben gemacht.

Gelegentlich einer Reihe von Versuchen zur Ermittlung einer technischen Methode Phtalsäure darzustellen, wurde von mir schon im Jahre 1890 die Entdeckung gemacht, dass bei Einhaltung der

¹⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. 1896, 592. Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 2068.

²⁾ Diese Berichte 21, 1608.

³⁾ D. R.-P. 79 693 v. 23. März 1894; D. R.-P. 86 914 v. 14. November 1895.