

**285. Otto Ruff und Gerhard Ollendorff:
Abbau von *d*-Galactose und von Milchzucker (*d*-Lyxose und
Galactoarabinose).**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Otto Ruff).

Der Eine von uns hat in verschiedenen früheren Arbeiten¹⁾ einen Weg gezeigt, die Wirkung des Sauerstoffs auf die Kohlenhydrate systematisch zu durchforschen, und es schien uns von Wichtigkeit, die an der *d*-Glucose und *d*-Arabinose studirte Oxydation auch auf andere Aldehydzucker resp. deren Säuren zu übertragen; denn einerseits bot sich die Aussicht, neue Zucker darstellen zu können, die entweder selbst oder in Form ihrer optischen Antipoden in der Natur vorkommen könnten, und andererseits liess die Reaction auch von rein chemischem Standpunkte aus interessante Aufschlüsse erwarten, da sie gestattet, von einem Zuckermolekül ein Kohlenstoffatom nach dem anderen fortzunehmen, was besonders für die Constitutionsbestimmung der aldehydartigen Disaccharide von Wichtigkeit sein musste.

Das erste Ziel verfolgten wir bei dem im Folgenden beschriebenen Abbau der Galactose, das zweite besonders bei demjenigen des Milchzuckers²⁾. Beide Zucker wurden erst in die entsprechenden Säuren, die Galactonsäure und Lactobionsäure, resp. in deren Calciumsalze übergeführt, dann in der früher beschriebenen Weise mit Wasserstoff-superoxydlösung und Eisensalz oxydirt und auf die gebildeten Zucker hin verarbeitet.

1. Ueber d-Lyxose.

Dass die beim Abbau der Galactose entstehende Pentose als *d*-Lyxose anzusehen ist, haben Wohl und List³⁾ gezeigt, und zwar wurden ihre auf den Fischer'schen Arbeiten beruhenden theoretischen Speculationen durch den Versuch bestätigt, indem es ihnen gelang, die Pentose aus der Galactose mit der *d*-Lyxose von Fischer und Bromberg⁴⁾ zu identificiren. Da unser Abbauverfahren durch Oxydation der einbasischen Zuckersäuren in Bezug auf die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms dem Wohl'schen analog verläuft⁵⁾, musste die Oxydation der *d*-Galactonsäure gleichfalls zur *d*-Lyxose führen.

¹⁾ Otto Ruff, diese Berichte 31, 1573; 32, 550, 2269, 3672.

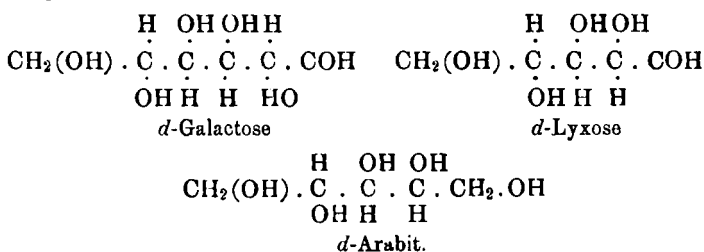
²⁾ Ein ausführlicher Literaturnachweis über frühere Oxydationsversuche an α -hydroxylierten Säuren und die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen als Oxydationsmittel findet sich bei Ollendorff, Dissertation, Berlin 1900.

³⁾ Wohl und List, diese Berichte 30, 3101. List, Dissertation, Berlin 1897.

⁴⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

⁵⁾ Otto Ruff, diese Berichte 32, 3672.

Die Einfachheit des Verfahrens gestattete, leicht grössere Mengen des Zuckers darzustellen, welcher durch Ueberführung in die bereits von Fischer und Bromberg¹⁾, Bertrand²⁾, und Wohl und List³⁾ dargestellten Derivate in der That als *d*-Lyxose erkannt wurde. Zur weiteren Stütze für die angenommene Configuration wurde auch die von Bertrand aus Materialmangel nur mangelhaft ausgeführte Umwandlung in *d*-Arabit nochmals durchgeführt, und es gelang, den bei der Reduction der *d*-Lyxose entstehenden Pentit mit dem von dem Einen von uns⁴⁾ inzwischen näher charakterisirten *d*-Arabit zu identificiren. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Beziehungen:



Die *d*-Lyxose war bisher noch nicht krystallisirt erhalten worden. Wir bemühten uns deshalb, den Zucker in grösstmöglicher Reinheit zu gewinnen und benützten zu diesem Zweck das von uns früher beschriebene Verfahren⁵⁾, indem wir erst das Benzylphenylhydrazon der Lyxose und dann aus diesem durch Spaltung mit Formaldehyd den reinen Zucker bereiteten. Der so erhaltene Syrup krystallisirte nach einiger Zeit, und es gelang uns sogar, Krystalle bis zum Durchmesser von 5 mm zu züchten. Dieselben sind monoklin.

d-Lyxose.

50 g galactonsaures Cadmium werden mit ca. 1 L Wasser aufgeschlänmt und heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure wird durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt und dieses mit soviel Wasserstoffsuperoxyd versetzt, dass einem Mol. Galactonsäure⁶⁾ 1 $\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff entsprechen; dann werden 10 g Liq. ferr. subac. hinzugefügt. Die nach kurzer Zeit eintretende Reaction ist beendet, wenn die Kohlensäure Entwicklung aufgehört hat, was nach

¹⁾ Siehe Note 4, S. 1798. ²⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. [3] 15, 592.

³⁾ Siehe Note 3, S. 1798. ⁴⁾ Ruff, diese Berichte 32, 555.

⁵⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

⁶⁾ Auch bei der Darstellung der *d*-Arabinose und *d*-Erythrose (diese Berichte 32, 550 und 3672) ist meine Angabe dahin zu verbessern, dass auf 1 Mol. Glucosäure resp. Arabonsäure (nicht auf 1 Mol. Calciumsalz) 1 $\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff anzuwenden sind. Ruff.

einigen Stunden der Fall ist. Die Lösung wird dann im Vacuum bei ca. 40° Wasserbadtemperatur eingedampft und der zurückbleibende dicke Syrup mit 300 ccm absolutem Alkohol ausgeknetet, bis die Masse pulvrig geworden ist. Nach dem Abfiltriren werden die zurückbleibenden Salze nochmals in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol ausgeknetet. Die alkoholische Lösung wird im Vacuum zum Syrup verdampft, mit ca. 400 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen aufgenommen, mit 150 ccm Aether geschüttelt, wobei sich in dem Alkohol gelöste Calciumsalze ausscheiden, filtrirt, auf ca. 75 ccm eingedampft und mit krystallisirter Lyxose geimpft.

Beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure krystallisiren im Laufe von 3–4 Tagen 6–7 g *d*-Lyxose; dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Die ersten Krystalle wurden bei mehrwöchentlichem Stehen eines vollkommen farblosen Syrups erhalten, der durch Spaltung des Benzylphenylhydrazons mit Formaldehyd dargestellt worden war.

Die reine, trockne Lyxose schmilzt bei 101° (corr.) und sintert bei 99°.

0.1584 g Sbst.: 0.2310 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

C₈H₁₀O₅. Ber. C 40.00, H 6.66.

Gef. » 39.78, » 6.67.

Hr. Dr. A. Sachs in Breslau, hatte die Güte, die *d*-Lyxose krystallographisch zu untersuchen.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss a : b : c = 1.6076 : 1 : 1.8277.

Axenwinkel β = 117° 50. Beobachtete Formen: a = 100,
c = 001, m = 110, d = 101.

Winkeltabelle:

	Ber.	Beob.
m : m = (110) : (110) =	—	*70° 15
a : c = (100) : (001) =	62° 10	61° 55
c : d = (001) : (101) =	64° 59	64° 45
m : c = (110) : (001) =	—	*74° 25
m : d = (110) : (101) =	—	*69° 40.

Die wasserhellen, farblosen, äusserst hygroskopischen Krystalle sind meist nach der Verticalen, seltener nach der Symmetrieaxe gestreckt. Die Querfläche tritt stets zurück, ebenso fast stets die Hemidomenfläche gegen die Basis. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Hemidomenfläche wurde der Austritt der ersten Mittellinie (Axe der grössten Elasticität) beobachtet. Doppelbrechung ziemlich schwach. Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Cedernholzöl (dessen Brechungs-Quotienten: $n_{Na} = 1.5033$, $n_{Li} = 1.4979$, $n_{Ti} = 1.5045$) gemessen. 2 H = 85° 40 (Li); 85° 50 (Na); 85° 45 (Ti).

Die *d*-Lyxose zeigt Multirotation. α_D nimmt mit der Zeit zu. Wir fanden für $c = 8.025$ $d = 1.0321$ im dm-Rohr:

$$\begin{aligned} \text{nach 4 Min. } \alpha_D &= -0.25^\circ & [\alpha]_D &= -3^\circ \\ \text{nach 24 Stdn. } \alpha_D &= -1.15^\circ & [\alpha]_D &= -13.9^\circ. \end{aligned}$$

Wohl und List (l. c.) hatten die Drehung des Lyxosesyrups zu $[\alpha]_D = -11.3^\circ$ gefunden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung ergab 146 (ber. 150).

Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gross. In absolutem Alkohol bei 17° löste sich die *d*-Lyxose zu 2.633 pCt., d. h. 1 Theil Lyxose löste sich in 37.97 Theilen absolutem Alkohol.

Das Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, nach der Allihn'schen Methode bestimmt, ergab:

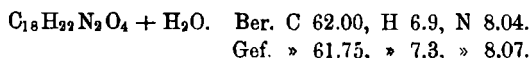
$$\begin{aligned} 0.1191 \text{ g Lyxose} &= 0.2071 \text{ g Cu.} \\ 1 \text{ mg } &= 1.739 \text{ mg } \end{aligned}$$

Der Zucker lässt sich nicht vergähren.

d-Lyxosebenzylphenylhydrazon.

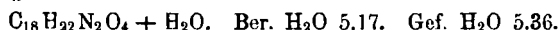
Eine alkoholische Roh-Lyxose-Lösung, deren durch Titration bestimmter Zuckergehalt 10 g betrug, wurde mit 1 Mol.-Gew. (13.2 g) Benzylphenylhydrazin versetzt. Beim Stehen über Nacht schieden sich gelbe Nadeln aus, die als das Benzylphenylosazon des Glyoxals resp. Glykolaldehyds identificirt wurden. Nach dem Abfiltriren dieses Osazons wurde die Lösung zum Syrup eingedampft. Dieser wurde in etwa 150 ccm 30–40-procentigem Alkohol gelöst, und beim Eindampfen im Vacuum erstarrte diese Lösung zu einem Krystallbrei von *d*-Lyxosebenzylphenylhydrazon. Ausbeute 21 g. Aus 30-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkoble umkrystallisirt, schied sich das Hydrazon mit einem Krystallwassergehalt von 1 aq. in feinen, weissen Nadeln ab. Schmp. 116° .

0.1714 g Sbst.: 0.3881 g CO_2 , 0.1126 g H_2O . — 0.1559 g Sbst.: 11.7 ccm N (20° , 756 mm).



Zur Wasserbestimmung wurde das Hydrazon 2–3 Stunden auf 60° im Vacuum erhitzt.

0.2764 g Sbst.: 0.0148 g H_2O .



Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Hydrazon wasserfrei in harten Prismen, Schmp. 128° (corr), aus Benzol mit Krystallbenzol.

Das Hydrazon zeigt Rechtsdrehung

$$[\alpha]_D = +26.39^\circ$$

($\alpha_D = 1.05^\circ$ in abs. Alkohol, $p = 4.893$, $d = 0.8132$).

Das Hydrazon lässt sich, wie bereits erwähnt, durch Eindampfen mit Formaldehydlösung leicht unter Rückbildung der Lyxose spalten.

Zur Identificirung der *d*-Lyxose wurde dieselbe in das bereits bekannte Osazon und Lyxonsäurelacton und in den *d*-Arabit verwandelt.

Das Osazon — identisch mit dem Xylosazon — zeigte den erwarteten Schmp. 160° und erwies sich als linksdrehend, das Lyxonsäurelacton, nach den Angaben der früheren Forscher¹⁾ dargestellt, ergab den von diesen gefundenen Schmp. 113°.

d-Arabit aus *d*-Lyxose glaubte Bertrand¹⁾ erhalten zu haben, indem die Reduction von Lyxosesyrup einen Syrup ergab, der die Eigenschaften des *d*-Arabits zu haben schien. *d*-Arabit selbst war damals noch nicht bekannt, nur sein optisches Antipode. — Wir reducirten nach Kiliiani²⁾ die *d*-Lyxose in möglichst neutral gehaltener Lösung mit Natriumamalgam (5 Tage) und erzielten eine alkoholische Lösung des gebildeten Pentits, aus der *d*-Arabit in harten Krystallen herauskam. Ausbeute: Aus 4 g Zucker 2.5–3 g *d*-Arabit.

Der Schmp. 103° (corr.) stimmte mit dem von Ruff (l. c.) gefundenen überein; die Drehung des polarisirten Lichtes in gesättigter Boraxlösung fanden wir zu $[\alpha]_D = +6.5^\circ$ ($c = 9.058$, $d = 1.045$, $n_D = +0.61$), während Ruff $n_D = +7.7^\circ$ angiebt.

Der Versuch, ein Methyllyxosid darzustellen, scheiterte. Ein Amylmercaptal wurde nach Fischer¹⁾ zwar erhalten, da aber, wie Fischer hervorhebt, das gewöhnliche Amylmercaptan nicht einheitlich ist, so bildeten sich auch hier wohl 2 isomere Mercaptale, von denen das eine krystallisirte und durch Aufstreichen auf Thon von dem andern syrupförmigen nach Möglichkeit getrennt wurde. Das Mercaptal liess sich aber nicht umkrystallisiren, da es in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, spielend leicht löslich ist. Aus wässrig-alkoholischer Lösung schied es sich stets ölig ab.

II. Ueber Galactoarabinose.

Vom Milchzucker ist bis jetzt Folgendes bekannt: Der Milchzucker spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Galactose — ist also ein Anhydrid von 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Galactose. Sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, wobei ein Hydrazon und ein Osazon entstehen, sein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und seine Ueberführung in die einbasische Lactobionsäure beweisen, dass er die den einfachen Aldehydzuckern eigenthümliche Atomgruppierung ($\text{CH}[\text{OH}].\text{CHO}$) enthält.

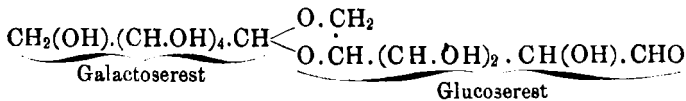
¹⁾ l. c.

²⁾ Kiliiani, diese Berichte 20, 1233.

Des Weiteren hat E. Fischer nachgewiesen, durch Spaltung einerseits des Osons in Glucoson und Galactose¹⁾ und andererseits der Lactobionsäure in Glucosäure und Galactose²⁾, dass die erwähnte Atomgruppierung (.CH[OH].CHO) dem Traubenzuckerrest des Milchzuckermoleküls angehört.

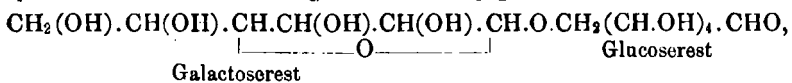
Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein³⁾ gelangten merkwürdiger Weise neuerdings zu einem anderen Ergebniss, indem sie bei der Einwirkung von Alkalien auf Milchzucker Galactose und ein unvergärbbares Product erhielten, das durch verdünnte Säuren in Glucose übergeführt wird und also wohl als ein Anhydrid aufzufassen ist, während Glucose dabei nicht entsteht. Daraus schliessen die beiden Forscher, dass die Aldehydgruppe dem Galactoserest angehöre. Den Widerspruch mit den Ergebnissen der Fischer'schen Untersuchungen wollen sie durch Bildung einer tautomeren Modification des Milchzuckers durch das Alkali gelöst wissen.

Ueber die Art der Anhydridbildung zwischen der Galactose und Glucose hat Fischer 2 Möglichkeiten discutirt. Zuerst verglich er den Milchzucker mit den Acetalen⁴⁾ derart, dass die Aldehydgruppe der Galactose mit 2 Alkoholgruppen der Glucose unter Wasseraustritt zur Gruppe .CH< $\begin{matrix} \text{OC} \\ \text{OC} \end{matrix}$. zusammengetreten ist, wie es z. B. die Formel



ausdrückt. Er lässt aber auch die Möglichkeit offen, dass an Stelle der endständigen Hydroxyle die beiden in Klammern gesetzten Carbinolgruppen der Glucose an der Anhydridbildung betheiligt sind.

Später⁵⁾ hält Fischer es, ohne die angenommene Constitution auszuschliessen, für wahrscheinlicher, dass der Milchzucker glucosidartig aufgebaut ist, d. h. ein Galactosid der Glucose ist, also entsprechend der von ihm aufgestellten Methylglucosidformel:



»dabei bleibt es unbestimmt, ob nicht an Stelle der primären Alkoholgruppe der Glucose eine der drei folgenden secundären an der Anhydridbildung betheiligt ist.«

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 21, 2633.

²⁾ Fischer und Meyer, ebenda 22, 364.

³⁾ Rec. des trav. chim. Pays Bas 18, 147.

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 21, 2633.

⁵⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 2400; 27 2988.

Unser Abbauverfahren, auf den Milchzucker angewendet, schien nun zu ermöglichen, über diese Verhältnisse mehr Klarheit zu verschaffen, d. h. erstens für die von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein wieder angeschnittene Frage neues Material zu liefern, zweitens uns der Art der Bindung von Galactose und Glucose in den Fischer'schen Constitutionsformeln näher zu bringen. Schliesslich durften wir hoffen, mit einer analog durchgeführten Untersuchung der synthetischen Galactosidogluconsäure von Fischer und Beensch¹⁾ deren Identität oder Verschiedenheit mit der Lactobionsäure darthun zu können und damit die Möglichkeit einer Synthese des Milchzuckers über die Galactosidogluconsäure weg entweder zu widerlegen oder zu verwirklichen.

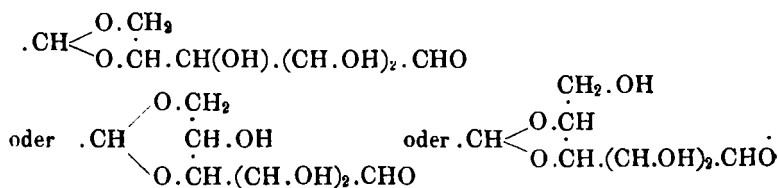
Durch Oxydation des Milchzuckers mit Brom zur Lactobionsäure und von deren Calciumsalz mit Wasserstoffsperoxydlösung und Eisensalz gelang es nun, ein aldehydartiges Disaccharid mit 11 Kohlenstoffatomen zu erhalten, das durch ein Osazon und ein Benzylphenylhydrazon charakterisirt wurde. Die Spaltung des Zuckers, der nur als Syrup vorlag, ergab *d*-Galactose und *d*-Arabinose, die nach dem von uns früher²⁾ beschriebenen Verfahren getrennt wurden. So war nun wiederum nachgewiesen, dass die Aldehydgruppe des Milchzuckers dem Glucoserest angehört, da durch die Oxydation der Aldehydkohlenstoff abgespalten wird und in dem Falle, dass die Aldehydgruppe der Galactose in dem Milchzuckermolekül frei wäre, Lyxose statt Arabinose hätte entstehen müssen. Wie also die Reaction Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's (l. c.) zu erklären ist, bleibt nach wie vor fraglich, denn dass wirklich der Milchzucker in eine tautomere Form umgelagert wird, ist nach den bisher bekannten Wirkungen von Alkalien nicht erklärlich — es müsste denn eine Spaltung und dann eine Condensation unter Anhydridbildung an der Aldehydgruppe der Glucose erfolgt sein. Eine solche Condensation von Monosacchariden durch Alkalien ist aber noch nicht beobachtet worden.

Der Zucker mit 11 Kohlenstoffatomen, für den gemäss seinem Bestehen aus Galactose und Arabinose der Name »Galactoarabinose« wohl angebracht ist, reducirt Fehling'sche Lösung und bildet, wie bereits erwähnt, ein Osazon. Damit ist, wie schon oben am Milchzucker ausgeführt wurde, das Vorhandensein der Atomgruppierung .CH(OH).CHO auch für die Galactoarabinose erwiesen, und dementsprechend muss auch der Milchzucker mindestens 2 intacte secundäre Alkoholgruppen neben der Aldehydgruppe ($\text{.CH(OH).CH(OH).CHO}$) enthalten. Damit ist aber auch in der Fischer'schen Acetalformel

¹⁾ Fischer und Beensch, diese Berichte 27, 2484.

²⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

des Milchzuckers (s. o.) die Zahl der 6 Möglichkeiten, welche Kohlenstoffatome des Glucoserestes an der Anhydridbildung beteiligt sind, um die Hälfte vermindert. Es können jetzt nur noch 3 Fälle stattfinden:



Von den möglichen Glucosidformeln des Milchzuckers hat die Osazonbildung der Galactoarabinose nur eine fortgeschafft, sodass auch hier noch 3 Fälle möglich sind (abgesehen von der Aethylenoxydbindung im Galctoserest).

1. :CH.O.CH₂.(CH.OH)₂.CHO,
CH₂.OH
2. :CH.O.CH.CH(OH).(CH.OH)₂.CHO,
CH(OH).CH₂.OH
3. :CH.O.CH.(CH.OH)₂.CHO.

Nachdem es uns somit geglückt war, in dem Hydrazon und Osazon der Galactoarabinose wohldefinierte Derivate der Lactobionsäure zu erhalten, konnten wir hoffen, auch die noch ungelöste Frage entscheiden zu können, ob die Galactosidogluconsäure, die Fischer und Beensch aus Galactose und Gluconsäure erhalten hatten¹⁾, mit der Lactobionsäure identisch ist oder nicht, einer Frage von ziemlicher Bedeutung; denn im Falle der Identität war durch die Darstellung der Galactosidogluconsäure eine Synthese des Milchzuckers oder eines immerhin einfachen Derivates desselben angebahnt und die Aufklärung der Constitution des Milchzuckers zurückgeführt auf eine solche der Galactosidogluconsäure. Aber schon die Vorgänge bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf das Calcium-Salz der Säure boten ein wesentlich anderes Bild, als bei der Lactobionsäure, denn während bei dem Salz der Letzteren nach kurzer Zeit schon in der Kälte die Reaction eintrat, blieb das galactosidogluconsaure Salz mehrere Tage lang unangegriffen; erst nach dem Erwärmen auf 60—70° trat die Oxydation ein. Aus den Reactionsproducten war weder das Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose, noch das eines anderen Zuckers mit 11 Kohlenstoffatomen zu gewinnen, nur diejenigen der Galactose und

¹⁾ Fischer und Beensch, diese Berichte 27, 2184.

Arabinose wurden gefunden. Die Verbindung war also durch das Wasserstoffsperoxyd, im Gegensatz zum lactobionsauren Calcium, gespalten worden, und wir zögern nicht, den Grund dafür einer durchaus verschiedenen Bindung der Galactose und Gluconsäure in den beiden Säuren beizumessen.

Hier möge noch ein Abbauprodukt erwähnt werden, dass sowohl bei der Galactonsäure, wie bei der Lactobionsäure immer gefunden wurde, wenn die Benzylphenylhydrazone der Zucker dargestellt wurden. Dabei fiel nämlich ein intensiv gelbes Hydrazon aus, welches sich als das Benzylphenyldihydrazon des Glyoxals resp. als das Benzylphenylosazon des Glykolaldehyds identificiren liess. Wir nehmen an, dass es aus Letzterem entstanden ist, da seine Bildung stets erst in der Wärme erfolgte.

Galactoarabinose.

Als Ausgangsmaterial diente die Lactobionsäure von Fischer und Meyer¹⁾. Das Verfahren zur Darstellung derselben wurde etwas vereinfacht, ausserdem wurden die Sicherheitsmaassregeln, um eine Hydrolyse zu vermeiden, verschärft. Dadurch wurde ein wesentlich schöneres, luftbeständiges und, wie es scheint, krystallisirtes Product erzielt.

1 kg Milchzucker, in 7 Thln. Wasser gelöst, wird mit 800 g Brom versetzt und 4 Tage stehen gelassen. Danach wird das überschüssige Brom aus der nur sehr wenig erwärmten Lösung (bis zu 30°) durch einen Luftstrom, zuletzt durch Schwefelwasserstoff entfernt. Der Bromwasserstoff wird durch Bleicarbonat, das gelöste Bromblei durch Silberoxyd entfernt; die Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei und Silber völlig befreit und dann im Vacuum bei 40° zum Syrup eingedampft. Dieser wird mit eiskaltem Eisessig ausgeknetet, zweimal schnell mit Eiswasser abgespült und dann in wenig Wasser gelöst. Zur völligen Entfernung der Essigsäure wird diese Lösung 20—30 Mal mit Aether ausgeschüttelt und mit Calciumcarbonat erwärmt, dann im Vacuum eingedampft. Der Syrup wird in einer Reibschale mit gewöhnlichem Alkohol übergossen, wobei zuerst Mischung stattfindet, bei Zusatz von weiterem Alkohol aber erstarrt die Masse plötzlich, scheinbar blättrig krystallinisch. Sie lässt sich dann leicht zu einem Pulver zerreiben. Dieses Verreiben mit Alkohol wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Milchzuckers noch zweimal wiederholt. Es hinterbleibt das lactobionsaure Calcium als staubfeines Pulver, das an der Luft nicht zerfliesst, in Wasser aber ausserordent-

¹⁾ Fischer und Meyer, diese Berichte 22, 362.

lich leicht löslich ist, und sich deshalb aus diesem auch durch Alkoholzusatz nicht umkrystallisiren lässt.

Ausbeute: ca. 400 g.

Die Oxydation des lactobionsauren Calciums zu Galactoarabinose haben wir in folgender Weise ausgeführt:

Zu einer Lösung von 15¹ g lactobionsaurem Calcium in 500 g Wasser wird Wasserstoffsperoxyd in einer auf 1 Mol. Lactobionsäure mit 1¹/₂ Atomen Sauerstoff berechneten Menge hinzugegeben. Nach Zusatz von 30 g Liq. ferr. subac. beginnt die Reaction unter Kohlensäureentwicklung. Dabei tritt starker Aldehydgeruch auf. Nach mehrstündigem Stehen wird die filtrirte Lösung im Vacuum bei 35–40° eingedampft. Der Syrup wird mit 95-procentigem Alkohol ausgeknetet, bis er pulvrig wird, und dies wiederholt, nachdem die Masse in sehr wenig Wasser gelöst war. Die alkoholischen Extracte werden im Vacuum eingedampft und mit heissem 95-procentigem Alkohol aufgenommen, wobei sich Calciumsalze abscheiden. Diese alkoholische Lösung zeigte ein ca. 12 g Milchzucker entsprechendes Reduktionsvermögen, doch gelang es uns nicht, den Zucker krystallisirt zu erhalten; es wurden deshalb zur Charakterisirung das Phenyl-osazon und das Benzylphenylhydrazon dargestellt.

Osazon der Galactoarabinose.

Obige alkoholische Zuckerlösung wird verdampft, der bleibende Syrup wird auf je 2.7 g angezeigten Zucker mit 3 g Phenylhydrazin, 3 g Eisessig und 20 ccm Wasser 1 Std. im Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Oel wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und so lange mit Aether versetzt, als noch keine Fällung entsteht. Nach einigen Tagen haben sich harte Krystallkrusten abgeschieden. Dieselben werden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigen bei schnellem Erhitzen den Schmp. 236–238°.

0.1975 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.5°, 758 mm). — 0.2025 g Sbst.: 0.4113 g CO₂, 0.1162 g H₂O.

C₂₃H₃₀N₄O₈. Ber. C 56.3, H 6.12, N 11.36.

Gef. » 55.4, » 6.37, » 11.17.

Das Osazon ist leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser und Essigester, unlöslich in Aether.

Ein Drehungsvermögen des Osazons konnte nicht beobachtet werden; doch sei bemerkt, dass der starken Gelbfärbung halber in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wurde.

Ein Diphenylhydrazon konnten wir nicht erhalten, dagegen krystallisirte das

Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose.

600 ccm einer alkoholischen Zuckerlösung, die, wie die Titration mit Fehling'scher Lösung ergab, auf Milchzucker berechnet 12 g

Zucker enthielt, wurden mit 1 Mol. = 7.6 g Benzylphenylhydrazin versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich während mehrerer Stunden gelbe Nadeln von Glyoxalbenzylphenylosazon aus (s. u.). Nachdem diese abfiltrirt waren, wurde im Vacuum zum Syrup eingedampft. Dieser wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit absolutem Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit, besonders beim Kratzen der Gefässwände, fiel ein weisses Krystallpulver aus (Ausbeute 8 g). Das Hydrazon wurde aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmp. 223° (corr.).

0.1504 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1717 g Sbst.: 8.5 ccm N (22.5°, 762 mm).

C₂₄H₃₂N₂O₉. Ber. C 58.54, H 6.5, N 5.69.
Gef. » 58.34, » 7.0, » 5.66.

Das Hydrazon ist löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther.

Es zeigt gegen polarisirtes Licht Linksdrehung und zwar (bei $c = 1.669$, $d = 0.9342$, $l = 1$ dm in 50-procentigem Alkohol, $[\alpha]_D = -0.37^\circ$)

$$[\alpha]_D = -23.7^\circ.$$

In den Mutterlaugen des Hydrazons fanden sich *d*-Arabinose- und *d*-Galactose-Benzylphenylhydrazon.

Galactoarabinose und deren Spaltung.

Der Zucker wurde durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehydlösung in der öfters erwähnten Weise rein dargestellt und bildet einen farblosen, Fehling'sche Lösung reducirenden, rechtsdrehenden Syrup.

Er wurde 4 Stdn. im Wasserbad mit 10 Thln. 3—4-procentiger Schwefelsäure erhitzt. Nach genauer Neutralisation mit Baryumhydroxyd wurde eingedampft und in 75-procentiger, alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin versetzt. Am nächsten Tage wurde das *d*-Arabinosebenzylphenylhydrazon vom Schmp. 173°¹⁾ abfiltrirt und das Filtrat nach dem Eindampfen mit Formaldehyd gespalten. Der erhaltene Zuckersyrup krystallisirt vollständig, nachdem er mit etwas *d*-Galactose geimpft war.

Damit war dargethan, dass die Hydrolyse unserer Galactoarabinose *d*-Arabinose und *d*-Galactose liefert.

¹⁾ Ruff, Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

Oxydation der Galactosidogluconsäure.

Die Darstellung der Säure wurde im Wesentlichen nach Fischer und Beensch (l. c.) ausgeführt; die Oxydation ihres Baryumsalzes wurde ebenso vorgenommen wie diejenige des lactobionsauren Calciums. Die Resultate haben wir schon oben erörtert.

Glyoxalbenzylphenylosazon

schied sich stets bei der Darstellung der beschriebenen Benzylphenylhydrazone aus den Rohzuckersyrupen ab und wurde auch synthetisch aus Glyoxal und Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten.

Hellgelbe Nadeln. Schmp. 197.5°.

0.1860 g Sbst.: 0.5456 g CO₂, 0.1017 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 754 mm).

C₂₈H₂₆N₄. Ber. C 80.3, H 6.22, N 13.4.
Gef. » 80.0, » 6.12, » 13.4.

So haben also die Erwartungen, die auf die Anwendung unseres Abbauverfahrens auf andere Aldehydzucker gesetzt waren, nicht getäuscht. Es ist gelungen, die *d*-Lyxose krystallisiert zu erhalten und für die Constitutionsbestimmung der Disaccharide, speciell des Milchzuckers, neues Material zu liefern. Wegen der Umständlichkeit der Darstellung der Lactobionsäure in grösseren Mengen mussten wir jedoch von einem weiteren Abbau der Galactoarabinose vorläufig absehen.

Wir hatten im Anfang der Möglichkeit Raum gegeben, dass die durch den Abbau erhaltenen neuen Zucker vielleicht selbst oder in Form ihrer optischen Antipoden in der Natur vorkommen könnten. Versuche darüber sind noch nicht angestellt worden. Wahrscheinlich wird aber die *d*-Lyxose sich nicht auffinden lassen, da bisher nur Pentosen der *l*-Reihe in der Natur beobachtet wurden. Doch wird jetzt vielleicht, nachdem auf die leichte Bildung eines Lyxosehydrazons hingewiesen ist, zur Auffindung der *l*-Lyxose der Weg gebahnt sein.

Was die Galactoarabinose anbetrifft, das erste dargestellte Disaccharid, das als Anhydrid einer Hexose und einer Pentose zu betrachten ist, so sei auf das natürliche Vorkommen eines Galactoarabans verwiesen, das Lippmann¹⁾ »als gummiähnliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trocknen Orte ausgequollene Masse« beobachtet hat. Dieses Galactoaraban lieferte bei der Hydrolyse *d*-Galactose und *l*-Arabinose. Bei der

¹⁾ Lippmann, diese Berichte 23, 3564.

Spaltung mit Enzymen dürfte es aber, analog der Bildung der Maltose aus Stärke durch Diastase, ein der obigen Galactoarabinose isomeres Product liefern. Nur ist das Vorkommen des Galactoarabans ein selten beobachtetes. Andere sogenannte Galactoarabane sind zwar hin und wieder erwähnt, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden.

286. R. Pschorr und C. Sumuleanu: Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol.

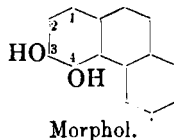
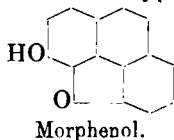
(IV. Mittheilung¹⁾ über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die Aufklärung über den Abbau von Morphin und dessen Methyläther, Codein, verdanken wir den eingehenden Untersuchungen von Vongerichten²⁾, O. Fischer³⁾, Knorr⁴⁾ und Hesse⁵⁾. Die genannten Forscher zeigten, dass es unter verschiedenen Bedingungen gelingt, den Morphincomplex in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien Theil zu zerlegen. Während über die Natur des Ersteren bald völlige Klarheit herrschte, indem derselbe als β -Oxäthylmethylamin durch Knorr⁶⁾ erkannt wurde, konnte der stickstofffreie Theil, das Morphol, lange Zeit nur allgemein als Dioxypheanthren charakterisirt werden.

Erst in letzter Zeit gelang es Vongerichten⁷⁾, über die Stellung der Hydroxyle im Morphol einigen Aufschluss zu gewinnen. Er fand zunächst, dass das aus dem Morphol gewonnene Dioxypheanthrenchinon dem Alizarin ähnliche Eigenschaften als Farbstoff besitzt und schrieb daher den beiden Hydroxylen die Orthostellung zu. Nachdem er auch die Beziehungen des Morphols zum Morphenol durch Reduction des Letzteren klarlegte, war er berechtigt, für das Morphol die Formel eines 3.4-Dioxypheanthrens aufzustellen:



¹⁾ Die früheren Mittheilungen siehe diese Berichte 2^o, 496; 32, 162, 176.

²⁾ Diese Berichte 30, 2439; 31, 51, 2924, 3198; 32, 1521; 33, 352.

³⁾ Diese Berichte 19, 794.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 181, 1113; 27, 1144; 32, 742; Ann. d. Chem. 301, 1.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 222, 218.

⁶⁾ Diese Berichte 22, 1114.

⁷⁾ Diese Berichte 33, 352.