

Diesbezügliche Versuche, sowie auch weitere Untersuchungen über die Sorbinsäure sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

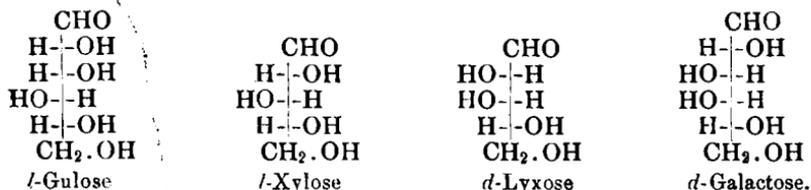
Hrn. Dr. S. Gärtner, bin ich für thatkräftige Unterstützung bei vorstehender Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

342. Emil Fischer und Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Gegensatz zu den Gliedern der Mannitreihe waren die Verbindungen, welche sich um den Dulcitol gruppieren, bisher der Synthese nicht zugänglich. Diese Lücke wird ausgefüllt durch die nachfolgenden Versuche, durch welche einerseits der Abbau der Gulonsäure zur Xylose und andererseits die Verwandlung der Xylose über Lyxose in Galactose verwirklicht ist. Der Weg war angezeigt durch die bekannten Configurationen der vier Verbindungen:



Die beiden ersten Verbindungen sind bereits durch den Aufbau mit einander verknüpft, denn die Xylose liefert durch Addition von Blausäure Gulonsäure¹⁾; desgleichen ist der Uebergang von Xylose zu Lyxose durch Umlagerung der Xylonsäure hergestellt²⁾. Endlich liegen auch schon die Andeutungen vor über den Aufbau der Galactonsäure aus der Lyxose; denn bei der Addition von Blausäure an die Letztere wurde ein Product erhalten, welches bei der Oxydation Schleimsäure lieferte³⁾. Umgekehrt hat denn auch der Abbau der d-Galactose zur Lyxose, welcher zuerst von Wohl und List⁴⁾ und später von Ruff und Ollendorff⁵⁾ durchgeführt worden ist, diese Beziehungen bestätigt.

¹⁾ Fischer und Stabel, diese Berichte 24, 528.

²⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

³⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

⁴⁾ Wohl und List, diese Berichte 30, 3101.

⁵⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 33, 1798.

Man durfte deshalb mit ziemlich grosser Sicherheit erwarten, dass der Abbau von der Gulonsäure zur Xylose und der Aufbau von der Lyxose zu der Galactose führen werde. Aber die praktische Ausführung war abhängig einerseits von der Beschaffung der Materialien und andererseits von der Leistungsfähigkeit der Abbaumethode. Die Unbequemlichkeiten in der Ausführung, welche dem sonst so sinnreichen Verfahren von Wohl¹⁾ anhaften, sind nun glücklich beseitigt durch die einfachere Methode, welche der Eine von uns vor 1½ Jahren auffand und welche in einer Operation von der Säure zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zucker führt²⁾). Dadurch wird einerseits die *d*-Lyxose ein verhältnissmässig leicht zugängliches Material, und wir konnten in Folge dessen eine grössere Menge des Zuckers mit Blausäure combiniren, wobei gleichzeitig *d*-Galactonsäure und *d*-Talonsäure entstanden. Andererseits liess sich durch dieselbe Methode die Gulonsäure leicht in Xylose verwandeln, und zwar lieferte die *l*-Gulonsäure, wie zu erwarten war, die natürliche *l*-Xylose, während aus dem optischen Antipoden die bisher unbekannte *d*-Xylose entstand. Man ist also jetzt im Stande, von der *l*-Xylose zur *d*-Galactose zu gelangen, und da die Letztere durch die Schleimsäure mit allen übrigen Gliedern der Dulcitreihe verknüpft ist, so sind auch sie aus der *l*-Gulonsäure darstellbar.

Nun ist die Gulonsäure durch die Zuckersäure mit dem Traubenzucker verknüpft und dadurch der Synthese zugänglich. Der Versuch ist zwar nur in der *d*-Reihe ausgeführt, und die ziemlich beträchtliche Menge von *d*-Gulonsäure, welche für die nachfolgenden Versuche diente, war durch Reduction von *d*-Zuckersäure dargestellt; aber es ist nicht zu bezweifeln, dass das Resultat in der *l*-Reihe genau das gleiche sein würde, dass man also von der *l*-Zuckersäure, welche synthetisch schon bereitet ist, durch Reduction zur *l*-Gulonsäure gelangen würde, und man kann sagen, dass hier der Weg der Synthese so klar vorgezeichnet ist, dass es keines besonderen Versuches mehr bedarf, um seine Gangbarkeit zu beweisen. Wir haben deshalb geglaubt, uns dieses Experiment, von dem nichts Neues zu erwarten ist, ersparen zu dürfen, weil die dafür erforderliche *l*-Zuckersäure ein recht kostbares Material ist.

Abbau der *l*-Gulonsäure zu *l*-Xylose.

Für den Versuch diente reines Gulonsäurelacton. 5 g desselben wurden in 50 ccm Wasser gelöst, durch ½-stündiges Kochen mit überschüssigem, gefälltem, reinem Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt, dann nach dem Abkühlen auf ca. 25° mit 0.5 ccm der gewöhnlichen

¹⁾ Wohl, diese Berichte 26, 730.

²⁾ Ruff, diese Berichte 32, 550.

Ferriacetatlösung (mit 5 pCt. Eisen) und 60 ccm Wasserstoff-superoxydlösung (mit 2.35 pCt. H_2O_2) versetzt, sodass auf 1 Mol. des Lactons $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff trafen. Im Laufe von etwa einer halben Stunde machte sich die Oxydation bemerkbar durch Entwicklung von Kohlensäure und durch Steigen der Temperatur, welche schliesslich bis etwa 60° ging. Hierbei fiel Eisenhydroxyd und etwas Calciumoxalat aus. Man filtrirte, verdampfte im Vacuum zum dünnen Syrup und laugte den Zucker durch wiederholtes Verreiben des Productes mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wurde wieder im Vacuum möglichst vollständig verdampft, dann in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und gekocht, wodurch eine erhebliche Menge von Calciumsalzen, zumeist Calciumformiat, gefällt wurde. Um diese Abscheidung zu vervollständigen, fügte man noch 5 ccm absoluten Aether zu, filtrirte und überliess die Lösung bei niedriger Temperatur der Krystallisation.

Nach 24 Stunden begann die Abscheidung der Xylose in Form kleiner, warzenförmiger Aggregate und war beim öfteren Reiben nach 2—3 Tagen beendet.

Die Ausbeute betrug 1.2 g Zucker, mithin 24 pCt. des angewandten Lactons.

Die in den Mutterlaugen verbliebene Xylose, deren Menge nach dem Reductionsvermögen noch 0.3 g betrug, wurde nach dem Verfahren von Bertrand¹⁾ in das charakteristische Doppelsalz: Xylonsaures Cadmium-Bromcadmium verwandelt, von dem 0.5 g krystallisirt erhalten wurden.

Für die Analyse wurde der Zucker in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol wieder zur Krystallisation gebracht. Die 0.9 g Zucker, welche so erhalten waren, enthielten noch eine Spur Asche, gaben aber bei der Verbrennung und optischen Untersuchung folgende Zahlen, welche alle Zweifel über die Identität des Productes mit der natürlichen Xylose ausschliessen.

0.1785 g Sbst.: 0.2615 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$C_5H_{10}O_5$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.96, » 6.69.

Der Zucker sinterte bei 141° (corr.) und war bei 143° (corr.) völlig geschmolzen, auch wenn er über Phosphorpentoxyd getrocknet war. Bertrand giebt den Schmelzpunkt der *l*-Xylose zu 141° , Wheeler und Tollens zu 144° , Koch zu 145° , Tollens zu 150 — 153° und Hébert zu 154° an.

Der Zucker zeigte Multirotation und drehte rechts:

Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = + 18.7^\circ$.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 557.

($\alpha_D = \text{Anfangs} + 1.83^\circ$, nach 24 Stunden $+ 1.55^\circ$; $p = 8.06$ pCt.; $d = 1.030$).

Nach der von Tollens aufgestellten Formel für die Drehung der *l*-Xylose ($p < 34.3$ pCt.):

$$[\alpha]_D = + 18.095 + 0.06986 p,$$

berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20} = + 18.6^\circ.$$

d-Xylose.

Der bisher unbekannte Zucker wurde aus dem *d*-Gulonsäurelacton genau in der zuvor beschriebenen Weise mit der gleichen Ausbeute gewonnen.

Er ist durch die folgenden Daten als der optische Antipode der natürlichen *l*-Xylose charakterisirt. Der Zucker sintert bei 141.5° (corr.) und ist bei 143° (corr.) völlig geschmolzen, zeigt also denselben Schmelzpunkt, wie die gleichfalls synthetisch erhaltene *l*-Xylose.

0.1804 g Sbst.: 0.2634 g CO_2 , 0.1081 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.83, » 6.66.

Im Gegensatz zur natürlichen Xylose dreht er nach links:

Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = - 18.6^\circ$.

(α_D nach 24 Stunden $= - 1.90^\circ$; $p = 9.9371$; $d = 1.038$).

Nach der oben citirten Formel von Tollens für die *l*-Xylose würde sich berechnen: $\alpha_D = - 18.8^\circ$. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Zucker in üblicher Weise mit Brom oxydirt und die saure Lösung nach Entfernung des Broms durch Kochen mit Cadmiumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich ein Bromcadmiumdoppelsalz aus, welches demjenigen der *l*-Xylonsäure im Aussehen, in den Eigenschaften und auch nach der Analyse durchaus entsprach:

0.4761 g Sbst.: 0.2356 g AgBr.

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Cd} + \text{CdBr}_2 + 2 \text{aq}$. Ber. Br 21.18. Gef. Br 21.06.

dl-Xylose.

Löst man gleiche Quantitäten der beiden activen Formen in der gerade erforderlichen Menge heissem 96-procentigem Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen der inactive Zucker in kleinen, farblosen Prismen grösstentheils wieder aus. Derselbe schmilzt niedriger, als die activen Formen, zwischen 129° und 131° , und wir müssen es unentschieden lassen, ob derselbe racemisch, pseudoracemisch oder inactives Gemenge ist. Er liefert bei einstündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung ein Phenylsazon, das durch sein Aussehen (gelbe glitzernde Blättchen, resp. feine gelbe Nadeln), durch seinen hohen Schmelzpunkt ($210 - 215^\circ$) und durch seine Inactivität sich identisch erwies mit dem bereits früher

beschriebenen, aus Xylit erhaltenen *i*-Xylose-Phenylsazon¹⁾. Durch diese Versuche ist der definitive Beweis geliefert, dass die frühere Auffassung der Verbindung als racemisches Xylosazon das Richtige traf.

Verwandlung der *d*-Lyxose in *d*-Galactonsäure und *d*-Talonsäure.

Wie in so manchen anderen Fällen in der Zuckergruppe, giebt die Anlagerung von Blausäure an die Lyxose die beiden von der Theorie vorausgesehenen Hexonsäuren, aber in ungleichen Mengen:

5 g krystallisirte reine *d* Lyxose wurden in 7 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 g Blausäure, gekühlt durch Wasser, bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Schon nach 5 Stunden war der Eintritt der Reaction durch die beginnende Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Als nach 7-tägigem Stehen nicht allein die Anlagerung der Blausäure, sondern auch die Verseifung des Cyanhydrins zum Ammoniumsalz bezw. Amid beendet schien, wurde die dunkelbraune Lösung mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von 12 g reinem krystallisiertem Barythydrat gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich, dann mit Kohlensäure neutralisirt und nach dem Aufkochen mit Thierkohle filtrirt. Aus der noch immer braungefärbten Lösung wurde der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt und nach abermaligem Kochen mit Thierkohle filtrirt. Zur Isolirung der Galactonsäure diente das schwer lösliche und leicht krystallisirende Cadmiumsalz. Zu dem Zweck wurde die nur schwach gelb gefärbte Lösung, deren Volumen ungefähr 150 ccm betrug, eine halbe Stunde mit Cadmiumcarbonat und zum Schluss mit etwas Cadmiumoxyd gekocht, nach dem Einleiten von Kohlensäure filtrirt und soweit auf dem Wasserbade verdampft, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war, der nach dem Erkalten abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Die Menge des schon fast reinen *d*-galactonsauren Cadmiums betrug 4.6 g, mithin 61 pCt. der Theorie. Zur Gewinnung der Galactonsäure wurde das Salz in heissem Wasser gelöst, rasch abgekühlt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt, da die Säure in der Wärme theilweise in das Lacton übergeht. Um dies zu vermeiden, wurde das mit Thierkohle geklärte Filtrat im Vacuum unter 40° eingedampft und dabei ein völlig krystallisirter Rückstand gewonnen, der fast reine *d*-Galactonsäure war.

Die specifische Drehung betrug:

$$[\alpha]_D = -11.7^\circ \quad (p = 9.02).$$

Für die frisch aus den Salzen bereitete Lösung der Galactonsäure ist $[\alpha]_D = -10.56^\circ$ angegeben, aber bekanntlich nimmt die

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 2488.

Drehung rasch zu, weil die Säure allmählich in ihr Lacton übergeht, und eine kleine Menge des Letzteren dürfte auch unserem Präparate beigemischt gewesen sein. Zur weiteren Identificirung diente das Phenylhydrazid, dessen Schmelzpunkt bei $200 - 203^{\circ}$ gefunden wurde, und die Verwandlung in Schleimsäure. Die Ausbeute an Letzterer betrug 60 pCt. der Theorie; das Präparat wurde durch den Zersetzungspunkt, welcher bei raschem Erhitzen gegen 217° liegt, sowie durch die Analyse identificirt.

0.2012 g Sbst.: 0.2518 g CO_2 , 0.0912 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$. Ber. C 34.29, H 4.76.

Gef. » 34.13, » 5.03.

Zum Nachweis der Talonsäure in den Mutterlaugen vom galactonsauren Cadmium wurde das früher angewandte Isolirungsverfahren¹⁾ benutzt. Das erhaltene Brucinsalz entsprach ganz der älteren Beschreibung und schmolz bei circa 130° unter Gasentwicklung. Die Menge der gebildeten Talonsäure lässt sich auch nicht annähernd angeben, da die Verluste bei dem umständlichen Reinigungsverfahren gross und schwankend sind.

343. A. Engler und A. Hantzsch: Diazoniumhydrate und Diazohydrate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Wie der Eine von uns mit W. B. Davidson nachgewiesen hat²⁾, ist das gewöhnliche normale Diazobenzolhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{OH}$, in wässriger Lösung eine starke Base ($K = 0.123$ bei 0°); ihr dissociirter Antheil besteht aus den Ionen des Diazoniumhydrats, während ihr nicht dissociirter Antheil im Wesentlichen ebensowenig undissociirtes Diazoniumhydrat ist, wie der nicht dissociirte Antheil einer wässrigen Ammoniaklösung im Wesentlichen nicht undissociirtes Ammoniumhydrat sein kann³⁾. Der undissociirte Antheil einer wässrigen Diazohydratlösung kann mit Rücksicht darauf, dass letztere durch Alkalien in feste Syndiazotate übergeführt wird, als das constitutiv veränderte, dem Diazoniumhydrat isomere »Syndiazohydrat«, oder auch als ein hydratisches Zwischenproduct zwischen Diazonium- und Syndiazo-Hydrat oder vielleicht richtiger als ein Gleichgewicht dieser Stoffe aufgefasst werden, von denen das dissociirte Diazoniumhydrat

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 3622.

²⁾ Diese Berichte 31, 1612.

³⁾ Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. für phys. Chem. 30, 258.