

die Base leicht in der Kälte auf und lassen sie beim Neutralisieren ausfallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Carbinol mit roter Farbe, die beim Zusatz eines gleichen Volumens Wasser verschwindet. Diese Farbenreaktion sieht der des Triphenylcarbinols vollkommen gleich.

0.1588 g Sbst.: 0.4924 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₂₂H₁₇NO. Ber. C 84.83, H 5.50.
Gef. » 84.62, 84.71, » 5.79, 5.79.

Das Hydrochlorid des Carbinols erhält man aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Verdunsten im Vakuum. In konzentrierter Salzsäure ist es unlöslich; leicht löslich in Wasser. Aus Alkohol erhält man es in schwach gelb gefärbten Krystallen vom Schmp. 223°.

Das Carbinol gibt zwei gut krystallisierende Pikrate; das eine in Alkohol leicht lösliche schmilzt bei 142—144°, während das andere erst bei höherer Temperatur sich schwärzt und zersetzt. Sie enthalten möglicherweise verschiedene Mengen Pikrinsäure.

Das Jodmethylat des Carbinols wurde über das Dimethylsulfat dargestellt. Es stellte einen gelben, krystallinischen Niederschlag dar, der beim Trocknen eine rotbraune Farbe annimmt und um 159° schmilzt. Das Jodmethylat zeigt eine interessante Farbenreaktion: Seine Lösung in Wasser gibt mit Natriumcarbonat eine weiße Fällung, die an der Luft bald violett wird. Äther entzieht der alkalischen Flüssigkeit das färbende Prinzip und hinterläßt nach dem Verdunsten einen violetten Körper vom Schmp. 234°.

188. Jakob Meisenheimer:

Über das Verhalten der Glucose, Fructose und Galaktose gegen verdünnte Natronlauge.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtsch. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen am 18. März 1908.)

E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade¹⁾ haben etwa vor Jahresfrist gezeigt, daß Fructose mit 2-prozentiger Natronlauge bei Gegenwart von Hydroperoxyd oder unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs rasch zerfällt unter Bildung von viel Ameisensäure, wenig Glykolsäure und erheblichen Mengen einer nicht krystallisierenden, mehrwertigen Oxyssäure, deren Calciumsalz nach wiederholtem Um-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4217 [1906].

fällen mit Alkohol die Eigenschaften und annähernd auch die Zusammensetzung des erythronsauren Calciums besaß¹⁾. Wegen des Zusammenhangs mit den Vorgängen bei der alkoholischen Gärung war es mir von Interesse, das Verhalten der Hexosen gegen verdünnte Natronlauge auch bei Ausschluß eines Oxydationsmittels quantitativ zu verfolgen, insbesondere um festzustellen, ob, wie nach obigen Versuchen²⁾ zu erwarten war, in diesem Falle neben Milchsäure Erythronsäure als Hauptspaltungsprodukt auftreten würde.

Die in dieser Richtung vorliegenden älteren Versuche³⁾ erscheinen ebenso wenig entscheidend, wie die neueren von J. U. Nef⁴⁾, da in ihnen eine quantitative Erforschung aller Reaktionsprodukte nicht angestrebt und außerdem unter viel energischeren Bedingungen (höherer Temperatur und größerer Alkalikonzentration) gearbeitet wurde.

Die unten beschriebenen Versuche erstrecken sich auf 3 verschiedene Hexosen, Glucose, Fructose und Galaktose. Glucose und Fructose verhalten sich, wie nach den Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein über die wechselseitige Umlagerung dieser Zuckerarten in einander unter der Einwirkung von Alkali vorausgesehen werden konnte, recht ähnlich; beide liefern mit verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur nach monatelangem Stehen über die Hälfte ihres Gewichts, 50—60%, inaktive Milchsäure. Der Rest des Zuckers verwandelt sich der Hauptsache nach, nämlich 30—50% der angewandten Hexosemenge, in ein Gemisch mehrwertiger Oxyssäuren, von dem unten noch weiter die Rede sein

¹⁾ Dagegen ist die dort (S. 4230) angegebene weitere Identifizierung durch Überführung in das Phenylhydrazid, wie sich alsbald (schon vor Erscheinen der unten zitierten Arbeiten) herausstellte, irrtümlich. Die für α -Erythronsäurephenylhydrazid gehaltene Substanz vom Schmp. 126—128° ist Acetylphenylhydrazin, welches zufälligerweise genau denselben Schmelzpunkt und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, besitzt wie die von O. Ruff (diese Berichte **32**, 3680 [1899]; **34**, 1369 [1901]) beschriebenen *d*- und *l*-Erythronsäurephenylhydrazide. Das inzwischen dargestellte wirkliche α -Erythronsäurephenylhydrazid schmilzt nach J. U. Nef (Ann. d. Chem. **357**, 234 [1907]) bei 151°, nach R. Lespieau (Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**, 1112 [1907]) bei 145—146°, also viel höher als die Hydrazide der *d*- und *l*-Säure. — Demnach muß es jetzt als recht zweifelhaft gelten, ob die a. a. O. erhaltene Säure wirklich aus reiner oder annähernd reiner Erythronsäure bestand; wahrscheinlich lag ein kompliziertes Säuregemisch ähnlicher Zusammensetzung vor.

²⁾ A. a. O., S. 4224.

³⁾ Über die umfangreiche Literatur vergl. E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten (Braunschweig, 1904), S. 328, 713 und 835.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **335**, 326 [1904]; **357**, 294 [1907].

wird. Die übrigen Produkte treten quantitativ sehr zurück. Nachgewiesen wurde noch Ameisensäure (0.5—2%); ferner entstehen kleine Mengen amorpher, brauner Flocken. Etwa 1% des Zuckers scheint unter Bildung äquivalenter Mengen von Kohlendioxyd und Alkohol zu zerfallen. Wegen der vorliegenden geringen Quantität konnte allerdings der letztere nicht mit Sicherheit als solcher identifiziert werden. Da aber die Substanz mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig war und starke Jodoformreaktion gab, darf man wohl mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Alkohol schließen, insbesondere, wenn man die früheren Versuche von E. Buchner und J. Meisenheimer¹⁾ berücksichtigt. Diese haben unter den Zersetzungsprodukten von Invertzucker durch heiße, starke Natronlauge ebenfalls Alkohol aufgefunden und durch Überführung in den *p*-Nitrobenzoesäureäthylester scharf nachgewiesen.

Es bilden sich sicherlich nicht: Glykolsäure, Oxalsäure, Glykol und Glycerin²⁾. Auf die beiden mehrwertigen Alkohole wurde besonders sorgfältig geprüft, weil anfänglich das schon erwähnte Gemenge von Polyoxysäuren für ein Gemisch von Glycerin- und Erythronsäure gehalten wurde. Da diese Säuren einen höheren Sauerstoffgehalt als Zucker aufweisen, so hätte die äquivalente Menge eines wasserstoffreicheren Bruchstücks daneben auftreten müssen. — Außer der schon erwähnten geringen Menge Alkohol finden sich in den Reaktionsprodukten keinerlei leichtflüchtige oder durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in niedrig siedende Jodverbindungen überführbare Substanzen, neben Ameisensäure höchstens noch Spuren flüchtiger Fettsäuren.

Galaktose³⁾ liefert unter den gleichen Bedingungen noch nicht ganz 20% Milchsäure; dafür gehen etwa 70% in das Polyoxysäurengemisch über. Ameisensäure entsteht ebenfalls in geringer Menge, Glykol oder Glycerin auch nicht spurenweise.

Was die theoretische Deutung der gefundenen Resultate betrifft, so kann ich mich hier ganz kurz fassen. Über die Milchsäure steht nach den Arbeiten von G. Pinkus⁴⁾, J. U. Nef⁵⁾, A. Wohl⁶⁾, A. Windaus und F. Knoop⁷⁾, sowie E. Buchner, J. Meisenheimer

¹⁾ Diese Berichte **38**, 624 [1905].

²⁾ Zum gleichen Resultate bezüglich der letzteren beiden Produkte kam auch J. U. Nef, Ann. d. Chem. **335**, 327 [1904].

³⁾ Vergl. auch A. Windaus, diese Berichte **40**, 801 [1907]; J. U. Nef, Ann. d. Chem. **357**, 300 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **31**, 31 [1898].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **335**, 254 [1904]; **357**, 296 [1907].

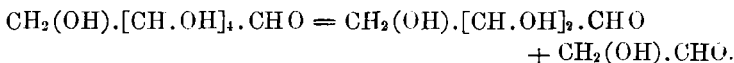
⁶⁾ In E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten (1904), S. 1891.

⁷⁾ Diese Berichte **38**, 1167 [1905].

und H. Schade¹⁾ wohl soviel mit Sicherheit fest, daß ihrer Bildung der Zerfall des Zuckers in einen Aldehyd oder ein Keton mit dreigliedriger Kohlenstoffkette (Dioxyaceton, Glycerinaldehyd oder Methylglyoxal, vielleicht alle drei neben einander) vorausgeht. Natürlich kann durch nachträgliche Umlagerung dieser Substanzen durch Alkali nur inaktive Säure entstehen. — Die Ameisensäure dürfte zum Teil auf Oxydation durch Luftsauerstoff infolge ungenügenden Luftabschlusses, zum Teil wohl aber auch auf direkte Spaltung des Zuckers zurückzuführen sein.

Schwierigkeiten macht die Aufklärung des »Polyoxysäurengemisches«. Nef, der sich in der neuesten Zeit eingehend mit diesem Teil der Reaktionsprodukte beschäftigt hat, betrachtete ihn zunächst²⁾ als reine γ -Erythronsäure, verwirft aber in der letzten Abhandlung³⁾ diese Ansicht wieder und nimmt nunmehr an, daß das Gemisch ausschließlich aus zahlreichen isomeren, 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Saccharinen, $(C_6H_{10}O_5)^4$, besteht, deren Bildung in theoretisch einleuchtender Weise auseinander gesetzt wird.

Trotzdem muß auch diese neuere Auffassung von Nef, daß bei der Reaktion nur Saccharine mit sechsgliedriger Kette auftreten, unrichtig sein. Es folgt das schon aus seinen eignen, in der ersten Abhandlung³⁾ angeführten Analysen der erhaltenen Calciumsalze. Diese ergeben einen Calciumgehalt von 11.85—12.60%, während sich auf saccharinsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$, nur 10.05% berechnen. Es müssen also auch Säuren mit geringerer Kohlenstoffatomzahl in dem Gemenge vorhanden sein. Die einfachste Annahme ist die, daß neben den 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Saccharinen ähnliche Substanzen mit 4- und 5-gliedrigen Ketten beigemischt sind. Die letzteren müßten einer Spaltung der Kohlenstoffkette an verschiedenen Stellen ihre Bildung verdanken, z. B.:



Die so gebildete Erythrose wird in der von Nef für die Hexosen ausführlich entwickelten Weise in α, γ -Dioxy-buttersäure (die zugehörige »Saccharinsäure«) umgewandelt, der Glykolaldehyd wieder aufgebaut und von neuem zersetzt. Erfolgt die obige Spaltung in der Mitte der Kette, so entsteht lediglich Milchsäure.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4224 [1906]. — Vergl. auch F. Framm, Pflügers Archiv für Physiol. **64**, 598 [1896].

²⁾ Ann. d. Chem. **335**, 241 [1904]. ³⁾ Ebenda, **357**, 215, 294 [1907].

⁴⁾ Vergl. dazu H. Kiliani, diese Berichte **41**, 158, 469 [1908].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **335**, 326 [1904].

Auch die unten mitgeteilten Analysen des Calciumsalzgemisches aus den Polyoxysäuren sind mit der hier vertretenen Auffassung im Einklange. In einem Falle, bei Verwendung von Galaktose, wurde direkt der Nachweis erbracht, daß sich das Säuregemisch aus einer Anzahl von Säuren mit verschiedener Kohlenstoffatomzahl zusammensetzt. Bei dem tagelangen Extrahieren der Milchsäure mit Äther geht nämlich ein nicht unerheblicher Teil der Polyoxysäuren mit in die ätherische Lösung über. Natürlich sind dies vornehmlich die Säuren mit dem geringeren Molekulargewicht und der kleineren Anzahl von Hydroxylgruppen; tatsächlich stimmt die Calciumbestimmung des daraus gewonnenen Calciumsalzes fast genau für dioxybuttersaures Calcium, während das Calciumsalz des ätherunlöslichen Restes den normalen, niedrigeren Calciumgehalt aufweist. Übrigens zeigen die Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen des Calciumsalzes aus Glucose mit besonderer Schärfe, daß die darin enthaltene Säure die Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{O})_x$ hat, wobei x etwa den Wert 5.5 erhält.

Ausgedehntere Versuche zur Trennung des Oxysäuregemisches sind von mir nicht angestellt worden und auch für die Zukunft nicht beabsichtigt. Bemerkte sei nur, daß die Säuren durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in ein alkaliunlösliches, in Äther schwer lösliches Öl umgewandelt werden. Es geht daraus hervor, daß die Säuren alle γ -Oxysäuren sind, da die Unlöslichkeit des Benzoylierungsproduktes in Alkali nur durch nebenher laufende Lactonbildung zu erklären ist. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazin krystallisierte Produkte zu isolieren, gelang trotz zahlreicher Versuche nicht.

Die Gegenwart von Natriumsulfit beeinflusst den Verlauf der Zuckerzersetzung durch verdünnte Natronlauge, wie die quantitative Durchführung in 2 Fällen zeigt, so gut wie gar nicht; höchstens geht die Reaktion etwas langsamer. Es gelingt, entgegen den Angaben von H. Schade¹⁾, nicht, auf diese Weise alkalische Zuckerlösungen farblos zu erhalten. Auch ein Zusatz von Cyankalium vermag das nicht; eine Lösung von 2 g Fructose, 2 g Cyankalium (= 3 Mol.-Gewichten) und 4 g Ätznatron in 250 ccm Wasser färbte sich bereits binnen 24 Stunden dunkelbraunrot. Quantitativ wurde der Versuch nicht durchgeführt.

Experimentelles.

Bei den 7 unten beschriebenen Versuchen wurden im großen und ganzen die gleichen Bedingungen eingehalten. Eine Beschreibung der allgemein befolgten Versuchsanordnung sei daher der Wiedergabe der Einzelresultate vorangestellt:

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. 57, 6 [1906].

Eine genau abgewogene Menge Hexose (20—200 g) wurde, eventuell unter Zusatz von Natriumsulfit (5 Mol.-Gew.), in der 20—50-fachen Menge *n*-Natronlauge gelöst und in mit Gummistöpsel gut verschlossener, fast bis zum Hals gefüllter Flasche bei Zimmertemperatur einige Wochen bis Monate im Dunkeln aufbewahrt. Um das Fortschreiten der Zersetzung zu verfolgen, wurde die Lösung von Zeit zu Zeit mit $\frac{1}{2}$ -Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein (in selteneren Fällen Lackmus) titriert. Da die Flüssigkeit stets nach wenigen Tagen dunkelrotbraun gefärbt war, ließen sich die Umschläge nicht mehr scharf erkennen; die Unterschiede zwischen der verbrauchten Menge Ätznatron und der bei der Aufarbeitung gefundenen Gesamtsäure dürften zum Teil auf diesen Umstand zurückzuführen sein. — Bei Unterbrechung des Versuchs wurden stets 10 ccm herauspipettiert und titriert und in der gleichen Probe der noch vorhandene Zucker gewichtsanalytisch nach E. Pflüger¹⁾ oder Kjeldahl²⁾ ermittelt.

Die Bestimmung der gebildeten Ameisensäure erfolgte anfänglich in der Weise, daß 5 ccm der neutralisierten Reaktionsflüssigkeit direkt nach A. Lieben³⁾ mit Quecksilberchlorid erhitzt wurden. Da in dessen ein Versuch zeigte, daß sich auf diese Weise viel zu hohe Werte ergaben, so wurden späterhin stets 50 ccm unter Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Bariumcarbonat gekocht, die flüchtige Säure nochmals mit Phosphorsäure übergetrieben und erst in diesem Destillat die Ameisensäure durch Reduktion von Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumnitrit⁴⁾ bestimmt. Die alkalimetrische Titration der flüchtigen Säure lieferte stets höhere Zahlen, als der Ameisensäure allein entsprach, was ohne Zweifel zum Teil auf ein Mitübergehen von Milchsäure, vielleicht aber auch auf das Vorhandensein geringer Mengen anderer niederer Fettsäuren zurückzuführen ist. — In den beiden Versuchen, in welchen die Zuckerzersetzung bei Gegenwart von Natriumsulfit vor sich ging, wurde durch das oben erwähnte Erhitzen des ersten Destillats mit Bariumcarbonat gleichzeitig die Trennung der Ameisensäure von der schwefligen Säure erzielt.

Die entstandene Kohlensäure wurde in der Weise ermittelt, daß 50 ccm in einem geeigneten Apparat mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und der Gewichtsverlust festgestellt wurde; die Differenz zwischen der so gefundenen und der in der Natronlauge von vornherein vor-

1) Pflügers Archiv für Physiol. **93**, 163 [1902].

2) Ztschr. für analyt. Chem. **35**, 348 [1896].

3) Monatsh. für Chem. **14**, 753 [1893].

4) E. Buchner, J. Meisenheimer und H. Schade, diese Berichte **39**, 4226 [1906].

handenen, auf die gleiche Weise bestimmten Menge ergab den Betrag des neu gebildeten Kohlendioxyds. — Zur Prüfung auf Glykol oder Glycerin wurden in dem Galaktoseversuch 5 ccm der ursprünglichen Lösung mit gesättigter Jodwasserstoffsäure nach S. Zeisel und R. Fanto¹⁾ in dem von M. J. Stritar²⁾ konstruierten Apparat gekocht; es entstand in der Silbernitrat enthaltenden Vorlage keine Spur einer Trübung³⁾. In anderen Versuchen wurden die sämtlichen wäßrigen Destillate (s. u.) nochmals für sich aufs sorgfältigste fraktioniert, um eventuell mit den Wasserdämpfen verflüchtigtes Glykol aufzufinden. Das Thermometer stieg indessen nie über den Siedepunkt des kochenden Wassers, bezw. siedender Salzsäure. Auch mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge entstand kein Niederschlag, während selbstbereitete, wäßrige Glykollösungen bei entsprechender Behandlung auch noch in starker Verdünnung etwa 80% der theoretisch berechneten Menge Dibenzoyl ester in krystallinischer Form lieferten.

Der gesamte, nach diesen Vorproben noch übrig bleibende Rest wurde mit der berechneten Menge Salzsäure nahezu neutralisiert und zur Hälfte abdestilliert. Mit den Wasserdämpfen ging der Alkohol über, dessen Menge sich im Destillat nach noch mehrmals wiederholtem Übertreiben aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts gegenüber dem des reinen Wassers⁴⁾ ergab. — Im Destillationsrückstand wurden nunmehr die gesamten organischen Säuren durch Zugabe von Salzsäure in geringem Überschuß in Freiheit gesetzt, eine geringe Menge abgeschiedener brauner Flocken abgesaugt und das Filtrat im Pipschen⁵⁾ Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert. In den Ätherauszug ging die Milchsäure, welche in Form ihres schwer löslichen Zinksalzes zur Wägung kam. In den Mutterlaugen des Zinklactats fand sich stets ein sehr leicht lösliches, sirupöses Zinksalz, welches in verschiedenen Fällen in das Calciumsalz umgewandelt und einmal als solches auch analysiert wurde. Die Analyse ergab, wie oben bereits erwähnt, einen etwa auf dioxymbuttersaures Calcium stimmenden Wert.

Die mit Äther extrahierte Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 50—70° zur Trockne gebracht, sechsmal mit Alkohol ausgezogen, das

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **42**, 549 [1903].

²⁾ Ztschr. für analyt. Chem. **42**, 579 [1903].

³⁾ Im Anschluß an diese Versuche wurde untersucht, ob sich Glykol durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure quantitativ in Jodäthyl überführen läßt. Es wurden dabei stets viel zu niedrige und wechselnde Werte gefunden. Die Ursache dieser überraschenden Tatsache konnte nicht aufgeklärt werden.

⁴⁾ R. Gaunt, Ztschr. für analyt. Chem. **44**, 106 [1905].

⁵⁾ Ztschr. für angew. Chem. **16**, 657 [1903].

Kochsalz abfiltriert und die alkoholische Lösung wiederum im Vakuum völlig eingedampft. Die im Rückstand vorhandenen Säuren gaben nach vielstündigem Erwärmen mit Calciumcarbonat in wäßriger Lösung sehr leicht lösliche Calciumsalze, welche sich nach dem Verdampfen des Wassers durch anhaltendes Verreiben mit Alkohol in eine bräunliche, körnige Masse verwandeln ließen. Diese wurde nach dem Waschen mit absolutem Alkohol und Äther und tagelangem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure gewogen und verschiedentlich auch analysiert. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich meist noch etwas unveränderter Zucker.

Bezüglich der nunmehr folgenden Einzelwerte sei noch bemerkt, daß im Text die tatsächlich gefundenen analytischen Zahlen wiedergegeben sind, während die Tabelle die Gesamtergebnisse auf 100 g Zucker umgerechnet enthält.

In den ersten 4 Versuchen ist angenommen, daß das Calciumsalz die gleiche Zusammensetzung hat wie das analog getrocknete im fünften, d. h. je 10% Wasser und Calcium enthält; ferner ist in diesen Versuchen die in dem sirupösen Zinksalz vorliegende Menge Oxy-säuren in der Gesamtaufstellung der aus dem Calciumsalz berechneten hinzugezählt. Die in den ersten Versuchen für Milchsäure gefundenen Werte sind zu niedrig, weil die Ätherextraktion nicht genügend lange (nur 1—2 Tage) fortgesetzt wurde; schließlich wurde stets 4—5 Tage lang extrahiert. — Was die Bewertung der verschiedenen Versuchsreihen betrifft, so sind die Ergebnisse der letzten drei Versuche unbedingt als die zuverlässigeren zu betrachten.

1. Am 12. Dezember 1906 wurden 20.0 g reiner Traubenzucker in 1 l mit Ätzkalk möglichst von Kohlensäure befreiter annähernd α -Natronlauge (entsprechend 40.5 g Ätznatron) gelöst, Gesamtgewicht 1065 g. Die Flüssigkeit färbte sich binnen 3 Stunden deutlich gelb. Der ursprüngliche Titer: 5 ccm (5.22 g) Lösung gleich 9.92 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure, ging in 2 Tagen auf 9.63, in 9 Tagen auf 8.80 ccm zurück und betrug am 3. Januar 1907 noch 8.47, am 8. Januar 8.28 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Gleichzeitig enthielten 10 ccm noch 0.024 g reduzierenden Zucker (57 mg Cu_2O) und 0.0082 g Ameisensäure (direkt bestimmt, daher sicherlich viel zu hoch; vergl. unter 2.). Im Rest der Lösung (1018 g) wurden gefunden: 0.05 g Alkohol (300 ccm Destillat gaben 0.007⁹ Depr.), 10.0 g Zinklactat, 1.1 g nicht krystallisierendes, sirupöses Zinksalz, 9 g Calciumsalzgemisch und etwa 1.5 g unlösliche, amorphe Flocken und sirupöser Rückstand (unzerstörter Zucker).

2. Genau wie 1. mit 20.0 g Fructose am gleichen Tage angesetzt; die Lösung färbte sich binnen wenigen Minuten gelb. Während zunächst 5 ccm 9.83 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure entsprachen, waren nach 4 Tagen noch 8.80, nach 9 Tagen 8.52, nach 22 Tagen 8.17, nach 27 Tagen 8.07 und nach 35 Tagen, bei Unterbrechung des Versuchs, nur noch 8.00 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zur Neutralisation erforderlich. Am 8. Januar 1907 enthielten 10 ccm 0.016 g reduzierenden Zucker

(40 mg Cu_2O), am Tage der Aufarbeitung 0.009 g (21 mg Cu_2O). Ameisensäure: Im Destillat bestimmt, 0.019 g in 50 ccm, während direkt in 10 ccm 0.011 g gefunden wurden. Kohlendioxyd: 0.0338 g in 50 ccm; davon sind 0.0300 g, der Gehalt der ursprünglichen Natronlauge in Abzug zu bringen. Alkohol: 0.057 g in dem Rest (907 g) der noch vorhandenen Lösung (46.4 g Destillat gaben 0.052° Depr.); in der gleichen Menge: 11.6 g Zinklactat; 1.6 sirupöses Zinksalz; 7.4 g Calciumsalzgemisch; 1.2 g leicht löslicher Rückstand und Flocken.

3. Genau wie 1. am selben Tage mit 20.0 g Traubenzucker angesetzt; der Versuch erhielt einen Zusatz von 140 g neutralem Natriumsulfit. Gesamtgewicht 1205 g. Gelbfärbung trat etwas langsamer als in 1. ein. Zu Beginn entsprachen 5 ccm (= 5.46 g) 9.38 ccm, nach 24 Stunden 9.27, nach 9 Tagen 8.34, nach 22 Tagen 8.00, nach 27 Tagen 7.85 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Zu dieser Zeit waren in 10 ccm 0.023 g Traubenzucker (55 mg Cu_2O) vorhanden, 13 Tage später (21. Januar 1907; Tag der Unterbrechung) nur noch 0.005 g (13 mg Cu_2O); dabei ging der Titer auf 7.73 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zurück. Ameisensäure, gefunden im Destillat von 50 ccm: 0.010 g. In den übrig bleibenden 1041 g wurden bestimmt: 0.06 g Alkohol (50.4 g Destillat gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.051°); 11.8 g Zinklactat; 1.1 g sirupöses Zinksalz; 9.1 g Calciumsalzgemisch und 0.2 g Rückstand.

Zersetzung von Hexosen durch *n*-Natronlauge.

(Die Zahlen sind auf 100 g Zucker berechnet.)

Nummer des Versuches	Zucker- art	Versuchs- dauer Tage	Angewandtes		Verbrauchter Zucker in g	Reaktionsprodukte			Aufgeklärter Verbrauch an	
			NaOH in g (bezw. Mol.-Gew.)			Ameisen- säure	Milch- säure	Poly- oxy- säuren	Zucker	NaOH
1	Glucose	27	202.5 (9.1)	33.5 (1.5)	87.5	4.2 ¹⁾	31.5	40	74	28.0
2	Fructose	35	202.5 (9.1)	37.7 (1.7)	95.4	2.0	41.2	42	85	31.0
3	Glucose ²⁾	40	202.5 (9.1)	33.0 (1.5)	97.1	1.1	41.5	47	89	31.0
4	Fructose ²⁾	40	202.5 (9.1)	34.5 (1.6)	97.3	0.7	50.6	46	97	34.5
5	Glucose	91	89.0 (4)	37.6 (1.7)	98.4	0.5	53.0	37	90	33.0
6	Fructose	139	89.0 (4)	34.2 (1.5)	100.0	0.5	54.0	36	90	33.5
7	Galaktose	188	89.0 (4)	29.1 (1.3)	100.0	1.5	17.8	69	89	26.5

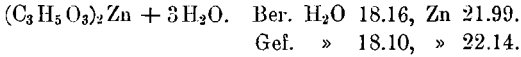
4. Wie 3. mit 20.0 g Fructose ebenfalls am 12. Dezember 1906 angesetzt. Gesamtgewicht infolge Verwendung einer etwas geringeren Menge Wasser 1165 g. Die Färbung erfolgte auch hier deutlich langsamer als im Parallelversuch 2. 5 ccm (= 5.5 g) neutralisierten zunächst 9.62 ccm, nach 9 Tagen 8.44, nach 22 Tagen 8.20, nach 27 Tagen noch 8.07 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Noch vorhandener Zucker zu diesem Zeitpunkte: 0.016 g in 10 ccm (40 mg Cu_2O), am 21. Januar 1907 noch 0.005 g (13 mg Cu_2O); Titer 7.98 ccm

¹⁾ Zu hoch bestimmt; vgl. Versuch 1. im Text.

²⁾ Unter Zusatz von 140 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ (5 Mol.-Gew.).

$\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Ameisensäure 0.007 g in 50 ccm. Aus den restierenden 1055 g Flüssigkeit wurden isoliert 15.1 g Zinklactat, 0.9 g sirupöses Zinksalz, 9.5 g Calciumsalzgemisch und 0.3 g Rückstand.

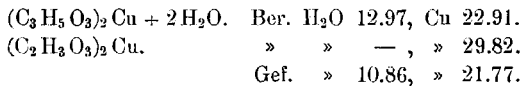
Die gesammelten Zinksalze von 1.—4. wurden einmal aus Wasser umkrystallisiert; erhalten 40 g lufttrockner, schwach rötlich gefärbter Krystalle. Davon verloren 2.0243 g bei 105° 0.3664 g an Gewicht und hinterließen beim Verglühen 0.5577 g ZnO.



Zweite Krystallisation: 3.3 g. Davon gaben 1.0106 g bei 105° 0.1794 g H₂O ab und hinterließen 0.2866 g ZnO. Gef.: H₂O 17.75, Zn 22.76%.

Die Mutterlauge davon wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, in das Kupfersalz verwandelt und auf 1—2 ccm eingedampft. Nach tagelangem Stehen krystallisierte 1 g blaßblauer Nadeln.

0.6370 g Sbst. (lufttrocken): 0.0692 g H₂O, 0.1736 g CuO.



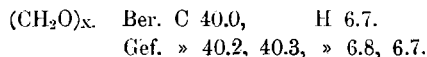
Auch diese letzte Krystallisation bestand also noch aus ziemlich reinem, milchsäurem Kupfer ohne wesentliche Beimengung von glykolsäurem Salz.

5. 200 g Glucose am 5. Februar 1907 in 3960 ccm Natronlauge (enthaltend 178 g Ätznatron = 4 Mol.-Gew.) gelöst. Gesamtgewicht 4350 g. 10 ccm = 10.52 g erforderten zur Neutralisation 21.8 ccm, am Schluß des Versuchs (7. Mai 1907) 12.6 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure und enthielten noch 0.008 g reduzierenden Zucker (18 mg Cu₂O). Ameisensäure, im Destillat von 100 ccm bestimmt: 0.024 g. Beim Ansäuern des zur weiteren Verarbeitung gelau- genden Restes (4215 g) schieden sich etwa 0.5—1 g brauner Flocken ab. Der in Äther gelöste Anteil lieferte neben 1—2 g in Wasser unlöslichen Öles 170 g Zinklactat und 13 g Calciumsalz der Polyoxysäuren; letzteres wurde mit der aus der sauren, wäßrigen Lösung gewonnenen Menge vereinigt und so nach tagelangem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 89 g Calciumsalzgemisch erhalten.

1.4690 g Sbst. verloren bei 105° 0.1432 g (9.75%) an Gewicht und gaben 0.5006 g CaSO₄ (entsprechend 10.03% Ca auf die wasserhaltige oder 11.10% auf die trockne Substanz berechnet).

0.1430 g Sbst. (wasserfrei): 0.1885 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 0.2283 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

Berechnet man die Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen auf aschefreie Substanz unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der freien Säure ein Zwanzigstel vom Gewicht des gefundenen Calciums als Wasserstoff zugezählt werden muß, so ergibt sich Folgendes:



Als leicht löslicher Rückstand des Calciumsalzes blieben etwa 2 g Sirup.

6. Am gleichen Tage wie 5. mit 100 g Fructose und 2 l Natronlauge (mit einem Gehalt von 89 g Atznatron) angesetzt. Gewicht 2200 g. 10 ccm = 10.5 g neutralisierten zu Beginn 21.3, am Schluß (24. Juni 1907) 13.1 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Sämtlicher Zucker war bis auf Spuren verbraucht. Ameisensäure in 100 ccm: 0.025 g. Der verbleibende Rest (2075 g) wurde nahezu neutralisiert und auf etwa 1 l eingeeengt. Als nunmehr 1 Tag mit Äther extrahiert wurde, ging so gut wie nichts in den Äther (kein Glykol!). Weiterhin gefunden: 84 g Zinklactat; 6 g Calciumsalz aus der Ätherlösung und 34 g aus dem wäßrigen Teil, beides nach wochenlangem Trocknen im Vakuum gewogen und nach dem Vermischen analysiert:

0.8735 g Sbst. verloren bei 105° 0.0436 g an Gewicht und lieferten 0.3176 g CaSO₄. Gefunden: 5.0% Gewichtsverlust, 10.07% Ca (11.25% wasserfrei).

Flocken und leicht löslicher Rückstand etwa 1 g.

7. Genau wie 6. mit 100 g Galaktose. Der ursprüngliche Titer von 21.4 ccm ging bis zum 12. Juli 1907 nur auf 14.4 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zurück, obwohl auch hier aller Zucker bis auf Spuren zerstört war. Die Färbung blieb tief dunkelrot. Ameisensäure: 0.070 g in 100 ccm. Es restierten 2050 g. Daraus isoliert: 27 g Zinklactat; 12.5 g Calciumsalz aus der Ätherlösung (3 Monate im Vakuum getrocknet):

0.9868 g Sbst. gaben 0.0367 g Gewichtsverlust bei 105° und 0.4806 g CaSO₄; also gefunden: 3.7% Gewichtsverlust und 14.35% Ca (14.90% wasserfrei). Dioxybuttersaures Calcium, (C₄H₇O₄)₂Ca: Ber. Ca 14.4.

Aus der salzsauren Flüssigkeit wurden 63 g ebenso getrocknetes Calciumsalzgemisch gewonnen.

1.2506 g Sbst. verloren bei 105° 0.0445 g an Gewicht und gaben 0.4649 g CaSO₄; also: 3.6% Gewichtsverlust, 10.96% Ca (11.36% wasserfrei).

Flocken und sirupöser Rückstand etwa 1 g.

189. Emil Fischer: Reduktion des Glykokollesters¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. März 1908.)

Im Gegensatz zu den Estern der gewöhnlichen aliphatischen oder aromatischen Säuren wird der Oxalester bekanntlich durch Natriumamalgam leicht reduziert und die hierbei entstehenden Produkte sind noch kürzlich von W. Traube²⁾ ausführlich untersucht worden.

Diese Sonderstellung verdankt er offenbar der unmittelbaren Verkettung der beiden stark negativen Carbäthoxylgruppen. Eine ähn-

¹⁾ Bei Gelegenheit des Vortrags, den Hr. C. Neuberg in der Sitzung vom 24. Februar d. J. über Aminoaldehyde hielt, habe ich bereits erwähnt, daß ich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei.

²⁾ Diese Berichte **40**, 4942 [1907].