

494. Emil Fischer und Karl Zach: Verwandlung der *d*-Glucose in eine Methyl-pentose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1912.)

Die gemäßigte Reduktion des Traubenzuckers hat bisher nur zu 6-wertigem Alkohol — Sorbit oder Mannit — geführt. Dagegen ist es nicht gelungen, einzelne Alkoholgruppen zu entfernen und zu sauerstoffärmeren Zuckern zu gelangen.

Die Möglichkeit einer solchen Reduktion schien nun gegeben zu sein bei dem Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin, das aus der Aceto-dibromglucose durch Austausch eines Broms gegen Methoxyl entsteht¹⁾. Das Studium dieser merkwürdigen Verbindung hat uns früher zur Entdeckung des Amino-methylglucosids²⁾ und des Anhydro-methylglucosids bzw. der Anhydroglucose³⁾ geführt.

Wir haben jetzt gefunden, daß das Brom bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub leicht gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Dabei entsteht zunächst ein Triacetyl-Derivat und durch dessen Verseifung ein Glucosid, das endlich durch Hydrolyse in eine Methyl-pentose verwandelt wird. Ihre Struktur war leicht zu ermitteln, denn sie wird ähnlich den bisher bekannten Methyl-pentosen durch Erwärmen mit Salzsäure in Methyl-furfurol übergeführt. Daraus geht hervor, daß die Reduktion der Glucose an der endständigen Alkoholgruppe stattgefunden hat, und daß mithin auch in dem als Ausgangsmaterial dienenden Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin das Halogen am Ende der Kohlenstoffkette steht.

Da somit kein asymmetrisches Kohlenstoffatom bei den vorhererwähnten Reaktionen in Mitleidenschaft gezogen ist, und auch keine Walden'sche Umkehrung eintreten kann, so muß die neue Methyl-pentose, ebenso wie die als Zwischenprodukt dienenden Acetyl- und Bromkörper, die gleiche Konfiguration wie *d*-Glucose haben.

Nun hat sich ferner ergeben, daß die neue Methylpentose der optische Antipode der Isorhamnose⁴⁾ ist, die aus der Rhamnose über die entsprechende Rhamnonsäure durch Umlagerung gewonnen wurde. Sie muß also identisch sein mit der Isorhodeose, die von E. Votoček als Bestandteil der Purginsäure entdeckt und ebenfalls als Antipode der Isorhamnose erkannt wurde⁵⁾.

Dadurch scheint uns der viel jüngere Name Isorhodeose entbehrlich zu werden; denn für die Bezeichnung von optischen Anti-

¹⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 837 [1902].

²⁾ B. 44, 132 [1911]. ³⁾ B. 45, 456, 2068 [1912].

⁴⁾ E. Fischer und H. Herborn, B. 29, 1961 [1896].

⁵⁾ B. 44, 819, 3287 [1911].

poden sind die Buchstaben »d« und »l« allgemein im Gebrauch. Wir schlagen deshalb vor, den alten Namen »Isorhamnose« beizubehalten und die aus der *d*-Glucose entstehende, mit Isorhodoose identische Form als *d*-Verbindung zu bezeichnen, während die alte aus Rhamnose dargestellte Isorhamnose jetzt den Zusatz »l« erhält¹⁾.

Durch dieses Resultat wird auch die Konfiguration der Rhamnose eindeutig festgelegt. In der früher aufgestellten Formel²⁾ blieb die Anordnung an dem mit Methyl verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatom unbestimmt. Sie läßt sich jetzt aus der Formel der *l*-Isorhamnose folgern, und die Rhamnose steht mithin zur *l*-Mannose im selben Verhältnis wie die *d*-Isorhamnose zum Traubenzucker. Dieses Resultat steht im Einklang mit der Regel von Hudson über die Beziehung zwischen der optischen Drehung und der Konfiguration bei den Lactonen der einbasischen Säuren der Zuckergruppe, aus der er für die Rhamnose schon den Schluß gezogen hat, daß sie Methyl-*l*-mannose sei (Am. Soc. 32, 345 [1910]).

In der folgenden Zusammenstellung haben wir die jetzt übliche Tollenssche Formel der Zucker benutzt, obschon sie für die Darstellung der Konfiguration weniger übersichtlich ist, als die alte Aldehyd-Formel.

Für die Anhydroglucose sind zwei Formeln angeführt, zwischen denen man noch nicht sicher entscheiden kann³⁾.

¹⁾ Hr. Votoček hat den von mir gewählten alten Namen Isorhamnose in »Epirhamnose« umgewandelt, weil er allgemein die Körper der Zuckergruppe, die im selben stereischen Verhältnis zu einander stehen wie Glucose und Mannose, als Epimere bezeichnen möchte. Ich halte die Einführung solcher Sonderwörter, die sich nur auf den Unterschied der Konfiguration an einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen beziehen, nicht für nötig. Zudem würde die konsequente Durchführung des Vorschlags von Votoček erfordern, daß man optische Antipoden mit einem asymmetrischen Kohlenstoff, z. B. die beiden aktiven Milchsäuren, auch Epimere nennt.

Noch weniger glücklich ist der weitere Versuch von Votoček, für optische Antipoden die Bezeichnung »anti« einzuführen, wie die von ihm gebrauchten Wörter Antirhamnose und Antirhamnonsäure zeigen. Der Ausdruck »anti« war bisher für die inaktiven, nicht spaltbaren Körper vom Typus der Mesoweinsäure (inaktive Weinsäure) reserviert und eine Änderung dieser Gewohnheit würde nur eine bedauerliche Verwirrung zur Folge haben.

Wenn ich auch gerne die Verdienste des Hrn. Votoček um die Erforschung und Klassifikation der Methylpentosen anerkenne, so bedauere ich aus den angeführten Gründen doch, seine speziellen Nomenklatur-Vorschläge in der Rhamnose-Gruppe ablehnen zu müssen.

E. Fischer.

²⁾ E. Fischer und R. S. Morell, B. 27, 382 [1894].

³⁾ Vergl. B. 45, 2069 [1912].

Mit der Gewinnung der *d*-Isorhamnose aus Traubenzucker ist die erste Synthese einer Methylpentose verwirklicht. Da es ferner keinem Zweifel unterliegt, daß die *d*-Isorhamnose nach den bekannten Methoden in die entsprechende *d*-Rhamnose verwandelt werden kann¹⁾, und daß sich alle diese Reaktionen auch in der *l*-Reihe ausführen lassen werden, so darf man sagen, daß die Gruppe der Rhamnosen jetzt der Synthese völlig erschlossen ist.

Ob man die neue Reduktions-Methode auf die Galaktose und andere Stereoisomere des Traubenzuckers übertragen kann, wird davon abhängen, ob sich die der Aceto-dibrom-glucose entsprechenden Verbindungen gewinnen lassen.

Wir beabsichtigen, auch andere Halogen-Derivate der Zuckergruppe, z. B. die Aceto-bromglucose, das Tetracetyl-mannit-dichlorhydrin usw., in den Kreis der Versuche zu ziehen.

Die β -Glucoside, welche sich vom Traubenzucker ableiten, werden bekanntlich von Emulsin hydrolytisch gespalten, und dabei ist es gleichgültig, ob das mit dem Zucker verbundene Radikal ein Alkyl oder Aryl ist. Auch die Derivate des Resorcins und Phloroglucins²⁾ und das Amid der β -*d*-Glucosido-glykolsäure³⁾ unterliegen der Wirkung des Fermentes. Eine Ausnahme bilden allerdings die β -*d*-Glucosido-glykolsäure und ihre Salze⁴⁾, während die aromatischen Glucosidosäuren⁵⁾ einschließlich der Glucosido-gallussäure⁶⁾ wieder gespalten werden. Auch für die einfachen β -Galaktoside⁷⁾ wurde eine positive Wirkung des Emulsins festgestellt, dagegen hat dasselbe versagt bei den Derivaten der Anhydro-*d*-glucose⁸⁾, der *l*-Glucose und mancher anderer Zucker.

Wir waren nun gespannt auf das Verhalten des β -Methyl-*d*-isorhamnosids, welches sich nach obigen Betrachtungen von dem β -Methylglucosid nur dadurch unterscheidet, daß es Methyl an Stelle der endständigen CH₂.OH-Gruppe enthält. Der Versuch hat ergeben, daß dieses Isorhamnosid von Emulsin ziemlich leicht gespalten wird. Für den Angriff des Enzyms ist also die endständige Alkohol-

¹⁾ Einen derartigen Versuch hat bereits Votoček (B. 44, 824 [1911]) ausgeführt, um die Konfiguration der Isorhamnose festzustellen. Aber allem Anschein nach ist weder die *d*-Rhamnosäure, noch die *d*-Rhamnose von ihm isoliert worden.

²⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2467 [1912].

³⁾ E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 85.

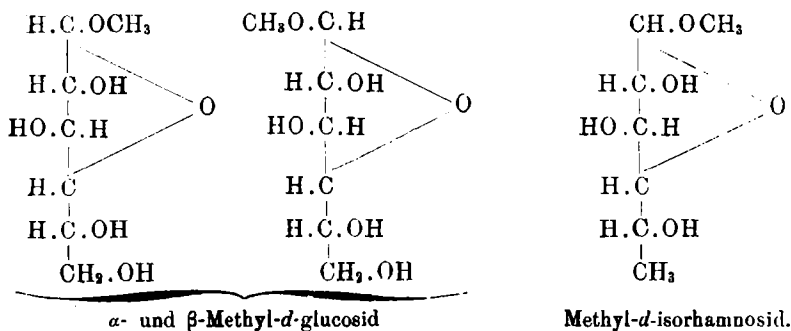
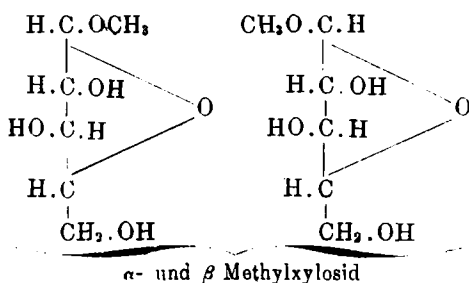
⁴⁾ Ebenda, A. 383, 84. ⁵⁾ Vergl. M. Slimmer, B. 35, 4160 [1902].

⁶⁾ E. Fischer und H. Strauß, vergl. folgende Abhandlung.

⁷⁾ E. Fischer, B. 28, 1155 [1895].

⁸⁾ E. Fischer und K. Zach, B. 45, 456 [1912].

gruppe des Traubenzuckers nicht nötig. Um so beachtenswerter erscheint nun das Verhalten der beiden Methylxyloside, welche aus Xylose durch alkoholische Salzsäure unter denselben Bedingungen ¹⁾ gebildet werden wie α - und β -Methylglucosid aus dem Traubenzucker. Aus der Ähnlichkeit der Bildungsweise und der Konfiguration der Xylose hat der eine von uns früher ²⁾ für die beiden Xyloside folgende Konfigurationsformeln abgeleitet, die wir mit den Formeln des α - und β -Methylglucosids, sowie des β -Methyl-*d*-isorhamnosids zusammenstellen:



Daraus ergibt sich, daß das Isorhamnosid in der Mitte zwischen den beiden anderen steht. Es ist das nächste Homologe des Xylosids und unterscheidet sich von dem Traubenzucker nur durch das Fehlen des endständigen Hydroxyls. Es erscheint nun sehr merkwürdig, daß die Wirkung des Enzyms auf die am anderen Ende der Kohlenstoffkette befindliche Methoxylgruppe abhängig ist von der Anwesenheit des sechsten Kohlenstoffatoms, daß sie also im Gegensatz zu allen bekannten chemischen Reaktionen bei der Grundform fehlt und erst beim Homologen eintritt. Wie wird sich das Enzym ver-

¹⁾ E. Fischer, B. 28, 1145 [1895].

²⁾ E. Fischer, B. 28, 1430 [1895].

halten, wenn an Stelle des Methyls ein kohlenstoffreicheres Alkyl am Ende der Kette steht?

Die Betrachtungen über die Konfiguration der Zucker und der Glucoside haben innerhalb des Kreises von Beobachtungen, aus denen sie entstanden sind, allen neuen Tatsachen genügt, und auch die Resultate der vorliegenden Abhandlung, soweit sie rein chemischer Natur sind, können als Bestätigung dafür angesehen werden. Wenn sich hier aber kein Fehler nachweisen läßt und andererseits die Wirkung des Emulsins so scharfe Unterschiede anzeigt, so glauben wir mit Nachdruck auf einen bisher unbeachtet gebliebenen Ausspruch hinweisen zu dürfen, den der eine von uns vor 14 Jahren bei dem Vergleich von Xylosiden und Glucosiden getan hat¹⁾:

»Die Indifferenz der Xyloside gegen Emulsin und Hefenenzyme zeigt mithin, welche feine Unterschiede für den Angriff dieser Stoffe maßgebend sind, oder mit anderen Worten, wie grob die Vorstellungen noch sind, welche wir trotz aller Fortschritte der Struktur- und Stereochemie von dem Aufbau des chemischen Moleküls haben. Das weitere Studium der enzymatischen Prozesse scheint mir deshalb berufen zu sein, auch die Anschauungen über den molekularen Bau komplizierter Kohlenstoffverbindungen zu vertiefen.«

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerken wir, daß es für obige Betrachtungen gleichgültig ist, wieviel verschiedene Enzyme in dem Emulsin enthalten sind.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin.

10 g Triacetyl-methylglucosid-bromhydrin werden in 100 ccm Essigsäure von 50 % in der Wärme gelöst. Unter stetem Umschütteln und Erhitzen auf dem Wasserbade gibt man dann in kleinen Portionen im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stunden ungefähr 25 g Zinkstaub zu. Die Flüssigkeit ist zum Schluß schwach gelb gefärbt. Versäumt man das Umschütteln und ist Mangel an Zinkstaub, so kann die Färbung der Flüssigkeit viel stärker werden, und die Ausbeute wird dann erheblich schlechter. Zum Schluß überzeugt man sich, daß die Abspaltung des Broms beendet ist, indem man eine Probe der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat fällt und das Filtrat einige Zeit kocht, wobei es kein Bromsilber mehr abscheiden darf. Die gesamte Lösung wird nun filtriert und bei 10

¹⁾ E. Fischer, H. 26, 68 [1898].

—15 mm Druck stark eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und abermals in gleicher Weise eingedampft, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Behandelt man nun den Rückstand mit kaltem Wasser, so gehen die Zinksalze in Lösung und das Reaktionsprodukt — Triacetyl-methyl-*d*-isorhamnosid — bleibt als kristallinische Masse zurück. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 4.5 g oder 54 % der Theorie. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin (Sdp. 90—100°) genügt zur völligen Reinigung. Zur Analyse und den optischen Bestimmungen wurde bei 10 mm Druck und 78° getrocknet.

0.1317 g Sbst.: 0.2473 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₈ (304.16). Ber. C 51.29, H 6.63.

Gef. » 51.21, » 6.50.

0.1206 g Sbst. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 1.2759 g. $d^{20} = 0.818$. Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 1.57° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -20.31^\circ$.

Eine zweite Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{20} = -20.22^\circ$.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 94° zu sintern und schmilzt bei 100° (korr.) vollständig. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, Aceton, ziemlich schwer in kaltem Petroläther und Ligroin. Aus heißem Ligroin krystallisiert sie in schönen, farblosen Nadeln. In derselben Form kommt sie aus heißem Wasser, worin sie schwer löslich ist.

β -Methyl-*d*-isorhamnosid (s. Formel V).

10 g der vorhergehenden Acetylverbindung werden mit einer Lösung von 30 g reinem krystallisiertem Bariumhydroxyd in 500 ccm Wasser etwa 2 Stunden bis zur völligen Lösung auf der Maschine geschüttelt und über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man fällt das überschüssige Bariumhydroxyd mit Kohlensäure und verdampft die filtrierte Lösung unter stark vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation. Versetzt man jetzt mit Alkohol, so fällt der größte Teil der Bariumsalze aus, während das Isorhamnosid in Lösung geht. Es bleibt beim Verdampfen des Alkohols krystallinisch zurück, enthält aber noch eine geringe Menge (einige Prozent) Barium. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Darstellung der *d*-Isorhamnose ist dieses Produkt direkt brauchbar. Handelt es sich aber um die völlige Reinigung des Präparats, so wird das Rohprodukt in Wasser gelöst, das Barium mit Schwefelsäure genau gefällt, das klare Filtrat unter geringem Druck verdampft, der krystallinische Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, diese Lösung durch Schütteln

mit wenig Tierkohle völlig geklärt und der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand aus heißem Methyläthylketon umkristallisiert. Die feinen farblosen Nadeln wurden für die Analyse und optischen Bestimmungen im Vakuumexsiccator getrocknet:

0.1416 g Sbst. 0.2450 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₇H₁₄O₅ (178.11). Ber. C 47.16, H 7.92.

Gef. • 47.19, • 8.06.

I. 0.1277 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.4759 g. $d^{20} = 1.019$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.86° nach links. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = -55.12^\circ$.

II. 0.2008 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 2.2289 g. $d^{20} = 1.019$. Drehung im 1-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 5.08° nach links. Mithin: $[\alpha]_D^{20} = -55.34^\circ$.

Die Substanz schmilzt, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist, bei 131—132° (133° korr.). Der Geschmack ist bitter. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, warmem Aceton und Essigäther, recht schwer in Äther und Petroläther und reduziert Fehlingsche Lösung gar nicht.

Verhalten des β -Methyl-*d*-isorhamnosids und der beiden Xyloside gegen Emulsin.

Wie schon erwänt, wird das *d*-Isorhamnosid von Emulsin in wäßriger Lösung hydrolysiert. Die Reaktion scheint aber etwas langsamer zu gehen als bei dem β -Methyl-*d*-glucosid. 0.2 g *d*-Isorhamnosid wurden in 2 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 0.05 g Emulsin (aus Aprikosenkernen dargestellt) und 5 Tropfen Toluol in einem verschlossenen Glasröhrchen im Brutraum aufbewahrt. Schon nach 22 Stunden enthielt die Flüssigkeit viel Zucker. Nach 48 Stunden reduzierte sie das 8 $\frac{1}{2}$ -fache Volumen Fehlingscher Lösung. Nimmt man an, daß das Reduktionsvermögen der *d*-Isorhamnose ebenso stark ist, wie das der Rhamnose, so ergibt die Rechnung, daß fast 50% des Isorhamnosids gespalten waren. Der Versuch wurde mit dem gleichen Resultat wiederholt.

Genau unter denselben Bedingungen konnte weder bei α - noch bei β -Methylxylosid nach 48-stündiger Einwirkung des Emulsins die Bildung von Zucker nachgewiesen werden. Das stimmt völlig überein mit den früheren Versuchen ¹⁾ über das Verhalten der beiden Xyloside gegen Emulsin und Hefenauszug.

¹⁾ E. Fischer, B. 28, 1158 [1895].

d-Isorhamnose (Isorhodeose) (Formel VI).

Für ihre Darstellung kann man das rohe β -Methyl-*d*-isorhamnosid, welches eine kleine Menge Barium enthält, benutzen. Zur Hydrolyse werden 3 g mit 30 ccm 5-prozentiger Schwefelsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Säure durch reines Bariumcarbonat völlig entfernt, das Filtrat unter geringem Druck eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Alkohol abgedampft, um das Wasser möglichst zu entfernen. Der Zucker bildet zuerst einen farblosen Sirup, der aber beim längeren Stehen (8–12 Tage) im offenen Gefäß teilweise krystallisiert. Zur Isolierung der Krystalle löst man die ganze Masse in Essigäther durch Kochen am Rückflußkühler, wobei ungefähr 140–150 ccm auf 1 g Sirup notwendig sind. Beim langsamen Erkalten und langen Stehen im offenen Gefäß scheidet sich der Zucker an den Gefäßwänden in festhaftenden Krusten ab. Die Krystallisation dauert einige Tage und ist nicht vollständig, weil offenbar der Zucker in 2 verschiedenen Formen existiert. Immerhin kann man bei sorgfältiger Arbeit auf 60% der Theorie rechnen. Die harten, farblosen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop mancherlei Gestalt. Meist bilden sie kugelige Verwachsungen; einfachere Formen deuten auf Zwillingsbildung.

Für die Analyse und optische Bestimmung war bei 78° und 10 mm Druck 2 Stunden getrocknet.

0.1436 g Sbst.: 0.2318 g CO₂, 0.0943 g H₂O.

C₆H₁₂O₅ (164.10). Ber. C 43.87, H 7.37.

Gef. » 44.02, » 7.35.

Der Zucker ist bereits von E. Votoček¹⁾ krystallisiert erhalten worden. Seine kurzen Angaben werden durch die folgenden Beobachtungen ergänzt.

Der Zucker schmilzt nach vorherigem Sintern nicht scharf gegen 139–140° (korr.) zu einem dicken Sirup. Er schmeckt süß, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Aceton und Essigäther. Fehlingsche Lösung wird sehr stark reduziert.

Die wäßrige Lösung zeigt starke Mutarotation:

0.1080 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3067 g. $d_{20}^{20} = 1.023$. Die Drehung betrug bei 20° und Natriumlicht im 1-cm-Rohr 5 Minuten nach der Auflösung + 6.2° und nahm dann rasch ab. Nach weiteren je 5 Minuten betrug die Drehung + 5.95°, + 5.42°, + 5.06°, + 4.72°, + 4.45°, + 4.20°, 1 Stunde nach der Auflösung + 3.40°, nach 2 Stunden + 2.65°, nach 3 Stunden + 2.51° und blieb dann konstant.

¹⁾ B. 44, 823 [1911].

Aus dem Anfangswert berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20} = + 73.33^\circ.$$

Aus dem Endwert: $[\alpha]_D^{20} = + 29.69^\circ.$

Votoček gibt für die Isorhodeose $[\alpha]_D = + 31.5^\circ$ an, ohne die Mutarotation zu erwähnen.

Die *l*-Isorhamnose, welche früher auf ganz anderem Wege aus Rhamnose gewonnen wurde¹⁾, ist nicht krystallisiert erhalten worden, wahrscheinlich weil sie weniger rein war. Bei dem sirupförmigen Zucker wurde aber beobachtet, daß er stark nach links dreht, nach einer approximativen Bestimmung etwa -30° .

Zur Kennzeichnung der beiden Antipoden haben wir deshalb einerseits die Phenylsazone, andererseits die beiden einbasischen Säuren bezw. deren Lactone benutzt.

d-Rhamnose-phenylsazon.

Wie früher nachgewiesen wurde, geben Rhamnose und Isorhamnose dasselbe Phenylsazon²⁾. Dementsprechend mußte aus der *d*-Isorhamnose der optische Antipode des bekannten Phenyl-rhamnosazons entstehen. Das ist in der Tat der Fall und wir bezeichnen die neue Verbindung wegen ihrer Beziehung zur *d*-Isorhamnose ebenfalls als *d*-Verbindung, obschon sie nach links dreht.

Sie ist zweifellos identisch mit dem Phenylsazon der Isorhodeose, das E. Votoček dargestellt und mit dem *l*-Rhamnose-phenylsazon verglichen hat³⁾. Da sich kleine Unterschiede in den Beobachtungen ergaben, so wollen wir die unserigen ausführlich mitteilen.

Zur Darstellung wurde in der gewöhnlichen Weise 1 Tl. des sirupösen Zuckers mit 2 Tln. Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 3 Tln. krystallisiertem (wasserhaltigem) Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und die ausgeschiedenen gelben Nadeln aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Präparat beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Zuckers.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1350 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 21.2 ccn N (KOH 33%) (18°, 755 mm).

C₁₈H₂₂O₃N₄ (342.22). Ber. C 63.12, H 6.48, N 16.38.

Gef. » 62.85, » 6.40, » 16.18.

Die Substanz ist dem alten Phenylsazon aus Rhamnose (Isodulcit) in den äußeren Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich.

¹⁾ E. Fischer und H. Herborn, B. 29, 1961 [1896].

²⁾ E. Fischer und J. Tafel, B. 20, 1091 [1887]; E. Fischer und H. Herborn, B. 29, 1966 [1896].

³⁾ B. 44, 823 [1911].

Insbesondere verhielten sich beide Substanzen ganz gleich beim Erhitzen. Sie schmolzen beim raschen Erhitzen nicht ganz scharf gegen 185° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit, in der schon Zersetzung bemerkbar war.

Votoček gibt den Schmelzpunkt konstant bei $186-187^{\circ}$ an. Da der Schmelzpunkt der meisten Osazone von der Art des Erhitzens abhängt, so bedeutet die Differenz nicht viel. Daß er aber im vorliegenden Falle ganz konstant sei, können wir wegen der eintretenden Zersetzung nicht zugeben.

Die beiden Osazone drehen aber in entgegengesetztem Sinne.

Für den Versuch benutzten wir eine verdünnte 2-prozentige Lösung in Pyridin, die wegen der starken gelbroten Farbe im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr bei weißem Licht (Auerlicht) geprüft wurde.

d-Rhamnose-phenylosazon.

I. 0.0305 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.2872 g. $d^{20} = 0.985$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr 1.1° nach links. Mithin $[\alpha]^{20} = -94.26^{\circ}$.

II. 0.0201 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 0.9900 g. $d^{20} = 0.983$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $0.95^{\circ} (\pm 0.01^{\circ})$ nach links. Mithin $[\alpha]^{20} = -95.20^{\circ} (\pm 1.6^{\circ})$.

l-Rhamnose-phenylosazon.

I. 0.0307 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3100 g. $d^{20} = 0.985$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $1.07^{\circ} (\pm 0.01^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]^{20} = +92.70^{\circ} (\pm 1.6^{\circ})$.

II. 0.0204 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.0018 g. $d^{20} = 0.983$. Drehung im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr $0.94^{\circ} (\pm 0.01^{\circ})$ nach rechts. Mithin $[\alpha]^{20} = +93.92^{\circ} (\pm 1.6^{\circ})$.

Infolge der starken Verdünnung und der geringen Rohrlänge ist der Beobachtungsfehler relativ groß; immerhin lassen die Zahlen keinen Zweifel darüber, daß es sich hier um optische Antipoden handelt. Wir haben dann endlich noch von beiden Osazonen je 0.1028 g zusammen in 10 ccm Pyridin gelöst. Die Flüssigkeit zeigte im $\frac{1}{2}$ -dm-Rohr keine wahrnehmbare Drehung, unter Bedingungen, wo eine Drehung von $0.02-0.03^{\circ}$ der Beobachtung nicht entgehen konnte. Das aus der Lösung durch Fällen mit Wasser isolierte inaktive Produkt — *d,l*-Rhamnose-phenylosazon — hatte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol denselben Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt wie die beiden Komponenten.

d-Isorhamnonsäure.

Die Verbindung ist unter dem Namen »Isorhodeonsäure« von Votoček und Krauz beschrieben, aber weder für sich, noch in Form der Salze krystallisiert erhalten worden ¹⁾.

¹⁾ B. 44, 3287 [1911].

Der aus 2.5 g β -Methyl-*d*-isorhamnosid in der vorher beschriebenen Weise dargestellte sirupöse Zucker wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 g Brom versetzt und 72 Stunden (am Tage bei Zutritt des Lichtes) aufbewahrt. Das Brom war vollständig gelöst. Nachdem das überschüssige Brom durch einen Luftstrom zuletzt unter gelindem Erwärmen fast ganz entfernt war, wurde die kalte Lösung durch Schütteln mit Silberoxyd vom Brom befreit, über Tierkohle filtriert und mit Schwefelwasserstoff das Silber ausgefällt. Das klare farblose Filtrat wurde nun unter geringem Druck eingedampft. Um die Säure in das ziemlich leicht krystallisierende Lacton zu verwandeln, haben wir den sirupösen Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol gelöst und wieder verdampft. Nach einiger Zeit begann die Krystallisation. Beim Verreiben mit kaltem Aceton ging der Sirup in Lösung und die zurückbleibenden Krystalle konnten durch Umlösen aus heißem Aceton gereinigt werden. Die Acetonmutterlauge des Sirups gab beim wiederholten Abdampfen immer wieder neue Krystalle. Die Gesamtausbeute betrug ungefähr 1 g.

Für die Analyse wurde das Lacton bei 78° und 10 mm Druck getrocknet.

0.1325 g Sbst.: 0.2162 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ (162.08). Ber. C 44.42, H 6.22.

Gef. » 44.50, » 6.33.

Die Substanz ist zweifellos der optische Antipode der früher unter dem Namen Isorhamnonsäure-lacton¹⁾ beschriebenen *l*-Verbindung. Sie schmilzt wie jene nicht ganz scharf nach vorherigem Sintern zwischen 150—151° (151—152° korr.), ist in Wasser sehr leicht löslich und verwandelt sich in dieser Lösung ziemlich rasch teilweise in die Säure. Entscheidend ist das optische Verhalten.

0.1007 g Sbst. Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.3136 g. $d^{20} = 1.024$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4 Minuten nach der Auflösung 5.25° nach rechts, nach 20 Minuten 4.25°. Nach 20 Stunden war die Drehung konstant und betrug dann nur noch + 0.42°. Mithin $[\alpha]_D^{20}$ nach 4 Minuten + 66.88°, nach 20 Minuten + 54.14°. Für den Endwert berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = + 5.35^\circ$.

Bei dem optischen Antipoden wurde früher gefunden kurz nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20} = - 62^\circ$; nach 20 Minuten war es auf $- 46^\circ$ gesunken, und der Endwert betrug hier $[\alpha]_D^{20} = - 5.21^\circ$.

Endlich haben wir noch das Phenylhydrazid der *d*-Isorhamnonsäure genau wie früher bei dem optischen Antipoden dargestellt und den gleichen Schmelzpunkt gefunden.

¹⁾ B. 29, 1961 [1896].

Überführung der *d*-Isorhamnose in Methyl-furfurol.

Für den Versuch verwandten wir das β -Methyl-*d*-isorhamnosid und benutzten das Verfahren, welches Tollens und Günther¹⁾ für die quantitative Bestimmung der Pentosen empfehlen. 2 g β -Methyl-*d*-isorhamnosid wurden mit der 20-fachen Menge 12-prozentiger Salzsäure destilliert unter stetem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde begann Gelbfärbung, die allmählich in dunkelbraun übergang. Gleichzeitig wurde ein dunkles Harz in geringer Menge abgeschieden. Die Destillation dauerte 4 Stunden und gab ungefähr 400 ccm Destillat. Dieses wurde mit Natriumcarbonat nahezu neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und abermals 50 ccm abdestilliert. Im Destillat war das Methyl-furfurol teilweise als gelbes Öl ausgeschieden. Außer dem charakteristischen Geruch zeigte es: 1. Auf einem mit Anilin-acetat getränkten Streifen Filtrierpapier erst eine gelbe und später starke orangerote Färbung. 2. In alkoholischer Lösung auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet eine starke dunkelgrüne Färbung. 3. Mit Silberoxyd nach Hill und Jennigs²⁾ oxydiert, lieferte es Methyl-brenzschleimsäure, die aus heißem Wasser in charakteristischen Plättchen kristallisiert und ebenso wie das Kontrollpräparat aus Rhamnose bei 108–110° (korr.) schmolz.

495. Emil Fischer und Hermann Strauß: Synthese einer β -Glucosido-gallussäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Im Anschluß an die kürzlich beschriebene Synthese der Glucoside von Resorcin und Phloroglucin³⁾ haben wir das Derivat der Gallussäure dargestellt, um es mit dem Tannin und ähnlichen Gerbstoffen vergleichen zu können. Für die Kombination mit Acetobrom-glucose wurde nicht freie Gallussäure, sondern ihr Äthylester benutzt. Das entspricht den Erfahrungen bei der Synthese der Glucosido-glykolsäure⁴⁾ und der gleichzeitig von F. Mauthner⁵⁾ ausgeführten Synthese des Glucosids der Syringasäure. Der zuerst resultierende Tetracetyl-glucosido-gallussäure-äthylester läßt sich durch kaltes Barytwasser völlig verseifen und die Isolierung der hübsch kristallisierenden Glucosido-gallussäure bietet keine

¹⁾ B. 24, 3575 [1891].

²⁾ Proceedings of the American Academy 1892, 193; C. 1893, I, 822.

³⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2467 [1912].

⁴⁾ E. Fischer und B. Helferich, B. 43, 2522 [1910]; A. 383, 68 [1911].

⁵⁾ J. pr. [2] 82, 271 [1910].