

wurde, ist später dem Hofmannhause zur Aufbewahrung überwiesen und, wegen Platzmangels, im Vorbereitungszimmer des Hörsaals aufgestellt worden. Um diese interessante Sammlung weiteren Kreisen zugänglich zu machen, beschließt der Vorstand, sie dem Deutschen Museum in München als Geschenk anzubieten.

Der Vorsitzende:
W. Will.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

65. **Emil Fischer:**

Identität des Galaktits und des α -Äthyl-galaktosids.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Januar 1914.)

Vor 18 Jahren hat der kürzlich in hohem Alter verstorbene, ausgezeichnete Agrikulturchemiker H. Ritthausen unter dem Namen Galaktit einen schön krystallisierten Stoff aus Lupinen beschrieben, der bei der Hydrolyse große Mengen von Galaktose gab und dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_{18}O_7$ zu entsprechen schien¹⁾. Über die Konstitution des Körpers hat der Entdecker sich nicht geäußert, aber zum Schluß seines Aufsatzes die Vermutung ausgesprochen, daß er den von mir künstlich dargestellten Zuckerderivaten nahe stehe. Frau Geheimrat Ritthausen hatte die große Freundlichkeit, mir mehrere Präparate ihres verstorbenen Gatten zu übergeben. Unter ihnen befand sich auch eine ziemlich große Menge des Galaktits in zwei Präparaten verschiedener Reinheit. Seine schönen Eigenschaften und die Vermutung, daß er einen neuen Typ von Pflanzenstoffen darstellen könne, hat mich veranlaßt, seine Hydrolyse von neuem zu studieren. Neben Galaktose entsteht hierbei Äthylalkohol, wie folgender Versuch zeigt:

5 g Galaktit wurden mit 25 ccm *n*-Schwefelsäure 2 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt, dann die gelbbraune Lösung mit 2 ccm 10-*n*. Natronlauge versetzt und aus der Flüssigkeit etwa 5 ccm abdestilliert. Das Destillat besaß einen schwachen, etwas an Furfurol erinnernden Geruch und schied bei Zusatz von viel Kaliumcarbonat 0.9 ccm einer beweglichen Flüssigkeit ab, die sich leicht abgießen ließ. Zur sicheren Identifizierung des Alkohols wurde die Flüssigkeit nach Buchner und Meisenheimer²⁾ mit 1 g *p*-Nitro-

¹⁾ B. 29, 896 [1896].

²⁾ B. 38, 624 [1905].

benzoylchlorid versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei Salzsäure wegging. Beim Erkalten schied sich eine dicke Krystallmasse ab, die mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat verrieben, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin konnte leicht reiner *p*-Nitrobenzoesäure-äthylester gewonnen werden.

0.1474 g Sbst.: 0.2984 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 770 mm, KOH 33 %).

C₉H₉O₄N (195.08), Ber. C 55.36, H 4.65, N 7.18.

Gef. » 55.21, » 4.62, » 7.06.

Der Ester schmolz bei 57–58° und zeigte völlige Übereinstimmung mit einem aus reinem Alkohol und *p*-Nitrobenzoylchlorid bereiteten Präparat.

Daß der gleichzeitig entstehende Zucker Galaktose ist, hat die gründliche Untersuchung von Ritthausen schon bewiesen. Zur Kontrolle habe ich den Galaktit mit verdünnter Salpetersäure (D. 1.17) in der üblichen Weise oxydiert, wobei in der Tat reichliche Mengen von Schleimsäure entstanden.

Nunmehr erschien es auch nötig, die Elementaranalyse des Galaktits zu wiederholen. Zu dem Zweck wurden die beiden Ritthausenschen Präparate noch einmal aus Alkohol unter Zusatz von wenig Äther umkrystallisiert. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verloren sie bei einstündigem Erhitzen auf 75° unter 13 mm nicht mehr an Gewicht.

0.1520 g Sbst. (Präp. I): 0.2580 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.1609 g Sbst. (Präp. II): 0.2707 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

C₉H₁₆O₆ (208.13). Ber. C 46.13, H 7.75.

C₉H₁₈O₇ (238.14). » » 45.35, » 7.62.

Gef. » 46.29, 45.88, » 7.97, 7.85.

Man sieht, daß die gefundenen Zahlen besser auf die Formel des Äthylgalaktosids, C₉H₁₆O₆, als auf die frühere Formel C₉H₁₈O₇ passen.

Besonders wichtig war nun die optische Untersuchung der Präparate. Ritthausen gibt an, daß der Galaktit ganz inaktiv sei, und ich dachte deshalb anfangs, daß seine Präparate Gemische von viel β -Äthylgalaktosid, das schwach nach links dreht, und wenig rechtsdrehendem α -Galaktosid seien. Aber die Nachprüfung hat ergeben, daß beide Präparate Ritthausens stark nach rechts drehen. Sie wurden zu dem Zweck ebenso wie für die Analyse einmal umkrystallisiert.

0.2071 g Sbst. (Präp. I). Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung 1.9785 g. d_4^{18} = 1.07. Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 19.91° nach rechts. Mülin $[\alpha]_D^{18}$ + 185.2° (in Wasser).

Eine zweite Bestimmung mit dem gleichen Präparat ergab wiederum $[\alpha]_D^{16}$ = + 185.2°.

0.1877 g Sbst. (Präp. II). Gesamtgewicht der Lösung in Wasser 1.7972 g.
 $d_4^{19} = 1.027$. Drehung im 1-dm-Rohr bei 19° für Natriumlicht 19.97° nach
 rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} = +186.2^\circ$ (in Wasser).

Endlich wurde noch ein drittes Präparat von Galaktit, das mir
 Hr. Ritthausen vor vielen Jahren zugesandt hatte, zum Vergleich
 herangezogen. Auch dieses zeigte starke Rechtsdrehung.

Schließlich wurde noch der Schmelzpunkt geprüft. Ritt-
 hausen gibt an: Erweichung bei 138° und Schmelzung bei 140—142°. Das stimmt mit meiner Beobachtung überein, denn nach dem Umkry-
 stallisieren begann der Galaktit bei 138° zu sintern und schmolz bei
 140° (korr. 141°). Der Geschmack des Galaktits war schwach
 süßlich-bitter.

Abgesehen von den optischen Eigenschaften und der kleinen Dif-
 ferenz bei der Elementaranalyse stimmen also meine Beobachtungen
 mit den Angaben von Ritthausen überein. Sie ergeben aber auch
 weiter die allergrößte Ähnlichkeit mit dem synthetischen α -Äthyl-
 galaktosid¹⁾:

	α -Äthyl-galaktosid	Galaktit
Formel	$C_8 H_{16} O_6$	$C_8 H_{16} O_6$
Schmelzpunkt	138—139° (korr.)	141° (korr.)
$[\alpha]_D^{19}$ in Wasser	+ 178.75°	+ 186°
Geschmack schwach süßlich-bitter (neue Beobacht.)		ebenso.

In dem Drehungsvermögen ist allerdings eine scheinbar erhebliche
 Differenz vorhanden, die aber in Wirklichkeit nur 4 % des Gesamt-
 wertes beträgt und die sich erklärt durch die Schwierigkeit, das syn-
 thetische α -Äthyl-galaktosid vollständig von der gleichzeitig gebildeten
 β -Form durch Krystallisation zu befreien. Eine kleine Beimengung der
 β -Verbindung dürfte auch der Grund sein, weshalb der Schmelzpunkt
 des synthetischen α -Äthyl-galaktosids 2—3° niedriger als beim Galaktit
 gefunden wurde.

Nach den vorstehenden Beobachtungen trage ich kein Bedenken,
 die Identität von Galaktit und α -Äthyl-galaktosid zu behaupten.

Daß das Galaktosid in den Lupinen fertig gebildet sei, halte ich
 nicht für wahrscheinlich. Ritthausen hat die Lupinen mit 80-pro-
 zentigem Spiritus extrahiert, den Alkohol verdampft, dann Fett und
 andre Stoffe mit Äther entfernt, die Alkaloide Lupinin und Lupinidin
 durch Kalihydrat und Ausschütteln mit Petroläther isoliert, nun die
 Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, das Kaliumsulfat mit Alkohol
 gefällt und diese offenbar noch saure, alkoholische Lösung verdampft.
 Da der Versuch mit 2 kg Extrakt ausgeführt wurde, so haben diese

¹⁾ E. Fischer und L. Beensch, B. 27, 2481 [1894].

Operationen wahrscheinlich lange gedauert, und es kann unter dem Einfluß der Schwefelsäure aus Alkohol und Galaktose oder einem galaktosehaltigen Polysaccharid, z. B. der Lupeose, die in den Lupinen enthalten ist, Äthyl-galaktosid gebildet worden sein. Bemerkenswert ist, daß Ritthausen das Präparat in so großer Reinheit erhalten hat, denn bei der Synthese des Galaktosids aus Galaktose und Alkohol in Gegenwart von Mineralsäuren entstehen α - und β -Form zusammen, und es ist ziemlich mühsam, die α -Form durch Krystallisation zu reinigen.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Bergmann für die Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

66. Heinrich Biltz und Myron Heyn: Harnsäure-glykol.

(Eingegangen am 2. Februar 1914.)

Vor etwa zwei Jahren¹⁾ hatten wir gezeigt, daß Mulders »Alluransäure« als Harnsäure-glykol aufzufassen ist, und hatten eine Vorschrift zur Gewinnung dieses Stoffes gegeben, der nach Mulders Angaben nicht sicher zu erhalten war. Der Weg war aber zeitraubend, und die Ausbeute überstieg nicht 50% der berechneten. In der Folge gelang es uns, die Vorschrift zu verbessern, so daß jetzt in kurzer Zeit eine Ausbeute von 75—85% der berechneten erhalten werden kann.

Lösungen von 15 g Alloxan-tetrahydrat in 50 ccm Wasser von 70—80° und von 5.6 g Harnstoff in 10 ccm Wasser von 70—80° wurden filtriert, vereint und in einer flachen Krystallisierschale auf lauwarmem Wasserbade bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur langsam eingedunstet. Der hinterbleibende farblose Sirup gab bei Verreiben mit wenig kaltem Wasser eine Ausscheidung von 60—80% der berechneten Menge Harnsäure-glykol-halbhydrat. Das Produkt sah unter dem Mikroskope völlig einheitlich aus, war aber schwach, manchmal auch stärker rötlich gefärbt. Durch Lösen in der dreifachen Gewichtsmenge siedenden Wassers und baldiges Abkühlen des Filtrates ließ es sich leicht umkrystallisieren. Der Verlust ist so geringer, als wenn, wie früher empfohlen wurde, fünf Gewichtsteile Wasser genommen werden.

Über die Eigenschaften des Harnsäure-glykols ist nichts Neues zu berichten. Nur muß erwähnt werden, daß uns in der damaligen Schmelzpunktsangabe ein Versehen untergelaufen ist. Harnsäure-glykol-halbhydrat färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen von 150° ab rötlich und zersetzt sich bei 165—168° (k. Th.) unter Aufschäumen.

¹⁾ H. Biltz und M. Heyn, B. 45, 1677 [1912].