

Die  $\gamma$ -Pyridin-sulfonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol; in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich.

Ihr Bariumsalz läßt sich durch Versetzen einer wäßrigen Lösung der Säure mit Baryt-lauge bis zur neutralen Reaktion erhalten; da es in Wasser leicht löslich ist, wird die Lösung auf dem Wasserbad stark eingedampft und das Salz durch Alkohol in Form von weißen Nadeln gefällt.

0.1162 g Sbst.: 0.0596 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 30.29. Gef. Ba 30.18.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung zu der in Wasser gelösten Sulfonsäure als amorpher, dicker, weißer Niederschlag aus. Derselbe ist überaus schwer löslich in Wasser und Alkohol, auch in der Hitze, und konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Er wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet.

0.1739 g Sbst.: 0.0708 g Ag.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NSAg. Ber. Ag 40.56. Gef. Ag 40.71.

### 159. M. Bergmann: Über den oxydativen Abbau von Schleimsäure und Zuckersäure zu neuen Aldehydsäuren der Zuckergruppe.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 2. April 1921.)

Die singuläre Stellung der Glucuronsäure, die durch ihre Rolle im Stoffwechsel höherer Tiere besondere Betonung zu finden schien, ist vor wenigen Jahren verloren gegangen, als die Galacturonsäure als Spaltungstoff der Pektine aufgefunden wurde<sup>1)</sup>. Damit ist das Interesse an den noch wenig erforschten reduzierenden Säuren der Zuckergruppe neu belebt worden, und man kann bei der großen Mannigfaltigkeit der natürlichen Zucker erwarten, künftig noch manches andere Mitglied der Glucuronsäure-Familie bei Pflanze oder Tier anzutreffen.

Eine systematische Bearbeitung der Glucuronsäure-Gruppe verlangt zunächst die Auffindung neuer Methoden zur Darstellung reduzierender Zuckersäuren. Meine Bemühungen in dieser Richtung galten zunächst den Aldehydsäuren der Fünf-Kohlenstoff-Reihe, von denen noch keine einzige bekannt war, auch nicht in Form von Derivaten. Durch oxydativen Abbau von Schleimsäure habe ich eine reduzierende Säure der Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> erhalten, die in mancher Hinsicht der Glucuronsäure gleicht. Wegen ihrer konfigurativen Beziehung zur Lyxose bezeichne ich sie als Lyxuronsäure.

<sup>1)</sup> Vergl. besonders M. L. Suarez, Ch. Z. 1917, 87; F. Ehrlich, ebenda 1917, 197; Neuberg, Zeitschr. d. Vereins d. Deutsch. Zuck.-Ind. 1917, 463; H. Gärtner, ebenda 1919, 233.

Die ersten Beobachtungen über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Schleimsäure verdanken wir Fentons bekannten Arbeiten über Oxydation organischer Säuren<sup>1)</sup>. Bei ihrer weiteren Verfolgung konnte Ferraboschi<sup>2)</sup> als eines der Umwandlungsprodukte der Schleimsäure eine Dihydroxy-schleimsäure auf Grund ihrer Löslichkeit in Äther abscheiden.

Meine Arbeitsbedingungen weichen nicht unerheblich von denen der englischen Forscher ab. Vor allem habe ich zum Abbau nicht die freie Schleimsäure, sondern ihr Halbamid (I.)<sup>3)</sup> benutzt, das aus der Lactonsäure leicht bereitet werden kann. Die Verwendung des Amids bringt den Vorteil mit sich, daß die Oxydation zunächst hauptsächlich das Moleküle mit freiem Carboxyl trifft. Daher befindet sich unter den Reaktionsprodukten in ansehnlicher Menge das Amid der Lyxuronsäure (II.). Seine direkte Abscheidung aus dem Gemisch ist aber zu schwierig. Ich habe darum lieber die gesamten Reaktionsprodukte acetyliert und so das Lyxuronsäureamid als Tetraacetat (III.) erhalten, das schwer löslich und leicht zu reinigen ist. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak gibt es seine ganze Essigsäure ab, nimmt aber dafür eine zweite Aminogruppe auf, und es entsteht ein Osimin der Formel IV. Beide Stickstoffreste lassen sich durch Erwärmen mit verd. Mineralsäure entfernen, und man erhält schließlich eine Lösung der freien Lyxuronsäure (V.).

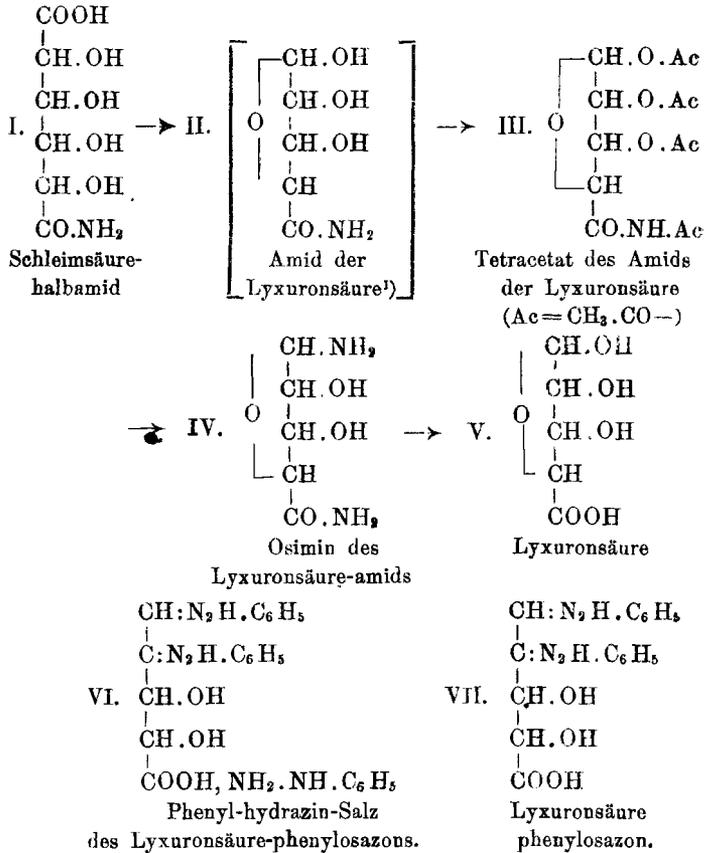
Die Säure reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Von Alkalien und konz. Mineralsäuren wird sie bald zersetzt. Charakteristisch sind ihre Verbindungen mit substituierten Hydrazinen, von denen ich besonders die Derivate des Phenylhydrazins und *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazins untersuchte. Sie lassen sich leicht und von konstanter Zusammensetzung erhalten, wenn man unter etwas anderen Bedingungen arbeitet, als dies bisher bei Glucuronsäure und Galacturonsäure üblich war.

Mit überschüssigem Phenylhydrazin tritt in der Wärme rasch Osazonbildung ein; gleichzeitig wird die Base vom Carboxyl der Lyxuronsäure salzartig gebunden; man erhält also das Phenylhydrazin-Salz des *d, l*-Lyxuronsäure-phenylosazons (VI.) als schwer lösliches, gut krystallisierendes Produkt, das sich durch Umlösen aus wäßriger Phenylhydrazin-Lösung leicht in leuchtend gelben Nadeln vom Zers.-Pkt. 164° erhalten läßt. Mit Essigsäure entsteht daraus das freie Osazon (VII.), das ebenfalls schön krystallisiert und nur wenig höher, nämlich bei 168°, schmilzt.

<sup>1)</sup> H. J. H. Fenton und H. O. Jones, Soc. 77, 69 [1900].

<sup>2)</sup> F. Ferraboschi, ebenda 95, 1248 [1909].

<sup>3)</sup> Vergl. die Formeln auf folgender Seite.



Mit *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin verbindet sich die Lyxuronsäure schon in der Kälte rasch zu einem in farblosen Nadeln krystallisierenden Stoff, der 2 Mol. Base enthält und das Benzyl-phenyl-hydrazin-Salz des Hydrazons vorstellt<sup>2)</sup>.

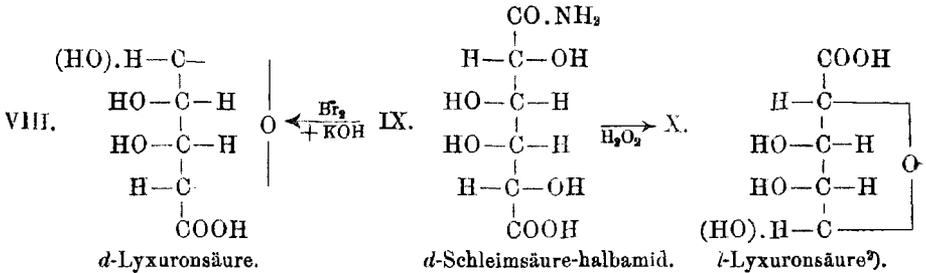
Einen Fingerzeig für die strukturelle und konfigurative Deutung der als »Lyxuronsäure« bezeichneten Verbindung erblicke ich schon in der Abscheidung ihres Amids (in Form des Acetats III.) als Ab-

<sup>1)</sup> Die eckigen Klammern sollen andeuten, daß das Amid der Formel II. nicht in Substanz isoliert wurde. Bei dieser und vielen der folgenden Formeln ist im Anschluß an die gegenwärtig üblichen Zuckerformeln die Schreibweise als Furan-Derivat angewandt. Untersuchungen über die Berechtigung dieser oder einer anderen graphischen Darstellungsweise bei reduzierenden Säuren der Zuckergruppe scheinen bisher nicht vorzuliegen.

<sup>2)</sup> Von den zahlreichen Verbindungen der Glucuronsäure mit aromatischen Hydrazinen, die man nach den in der Zuckergruppe gebräuchlichen

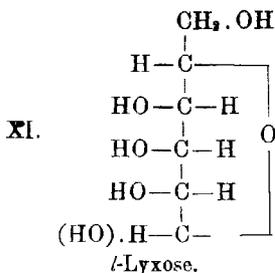
bauprodukt des Schleimsäure-amids. Da die Säureamidgruppe verschont geblieben ist, muß die Verkürzung der Kohlenstoffkette am anderen Molekülende eingetreten sein (vergl. Formel I.—V.).

Daß dabei eine Aldehydsäure entstanden ist, schließe ich aus der Tatsache, daß dieselbe »Lyxuronsäure« auch beim Abbau von Schleimsäure-halbamid (I.) mit Bromlauge nach Hofmann-Weermann<sup>1)</sup> entsteht. Die Reaktionen solcher Präparate und ihre Derivate mit Phenylhydrazin und Benzyl-phenyl-hydrazin stimmten völlig überein mit der zuvor beschriebenen reduzierenden Säure. Nach Weermanns Beobachtungen über die Wirkung von Bromlauge auf Oxysäureamide darf man annehmen, daß beim Abbau des Schleimsäure-amids mit Bromlauge hauptsächlich die Säureamidgruppe aboxydiert und dafür ein aldehydischer Komplex geschaffen wird. Man kommt damit zu dem Ergebnis, daß man aus Schleimamidsäure sowohl bei Aboxydation des freien Carboxyls, wie bei Aboxydation der Säureamidgruppe ein und dieselbe Aldehydsäure erhalten kann. Dieser Befund läßt sich, da die Raumformel der Schleimsäure gegeben ist, nur auf die folgende Art (Formel VIII.—X.) konfiguratив interpretieren, die zugleich ein Bild vom räumlichen Bau der neuen Aldehydsäure gibt:



Verfahren der Osazon- oder Hydrazonbereitung gewonnen hat, eignet sich kaum eine für die Isolierung und Identifizierung der Säure aus verdünnten Lösungen unbekanntes Gehaltes oder aus solchen, die noch andere zuckerartige Stoffe enthalten. Besser ist der Erfolg, wenn man die untersuchte wäßrige Lösung mit der ätherischen Lösung des organischen Hydrazins in der Kälte schüttelt. Wie ich gemeinsam mit Hrn. W. W. Wolff feststellen konnte, erhält man dann Salze der Hydrazone oder andere Derivate derselben, die sich häufig durch Krystallisationskraft und geringe Löslichkeit auszeichnen. Statt der Hydrazine lassen sich mit Vorteil auch andere organische Basen wie Anilin, Naphthylamin verwenden. Die Verbindung der Glucuronsäure z. B. mit Phenyl-hydrazin schmilzt bei 185°, die mit Benzyl-phenyl-hydrazin bei 155°, die mit Anilin bei 147°. Wir erwarten in der Möglichkeit, reduzierende Säuren dieser Klasse durch salzartige Verbindungen mit organischen Basen zu erkennen und abzuscheiden, ein wertvolles Hilfsmittel für die Bearbeitung dieser Körperklasse zu besitzen.

<sup>1)</sup> R. 37, 16 [1917]. <sup>2)</sup> Zur Veranschaulichung der Beziehungen zur Lyxose ist auch noch die Raumformel von deren *l*-Form auf der nächsten Seite wiedergegeben. Vergl. auch die Anm. auf S. 1370.



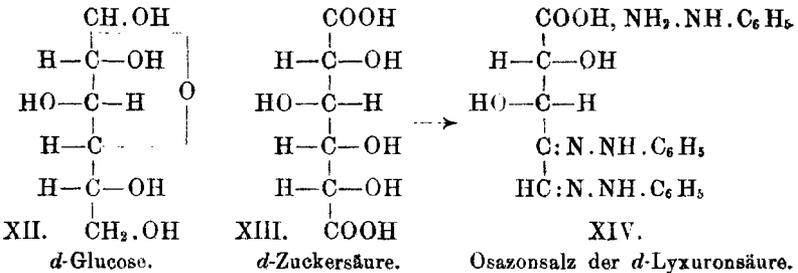
Da meine Versuche zunächst mit inaktivem Schleimsäure-amid angestellt waren, also auch die Lyxuronsäure als Racemkörper erhalten wurde, so sind die Formeln VIII.—X. jede für sich noch durch ihr Spiegelbild ergänzt zu denken. Dann erst werden VIII. und X. auch in räumlicher Beziehung vollkommen identisch.

Etwas andere Konsequenzen stellen sich ein, wenn man nicht von racemischem Schleimsäure-amid ausgeht, sondern von seinen aktiven Komponenten. Daß das Amid in optisch-aktiver Form auftreten kann, leuchtet bei Betrachtung der Formel IX. ohne weiteres ein; sie zeigt, daß im Amid die Symmetrie der Schleimsäure durch die Amidierung gestört, also die Ursache der intramolekularen Kompensation verloren gegangen ist. Wendet man die zuvor beschriebenen beiden Abbaufverfahren auf aktives Schleimsäure-amid an, z. B. auf die *d*-Form, so muß man je nach dem benutzten Verfahren die Rechts- oder Linksform der Lyxuronsäure erhalten<sup>1)</sup>. Denn die obigen Formeln VIII. und X. der Lyxuronsäure verhalten sich wie optische Antipoden; man braucht die eine nur um 180° in der Papierebene zu drehen, um zu erkennen, daß sie das Spiegelbild der anderen vorstellt. Hier ist also die Möglichkeit gegeben, aus einer optisch-aktiven Substanz durch zwei verschiedene Umwandlungsverfahren nach Belieben die eine oder andere der beiden enantiomorphen Formen einer zweiten Substanz zu gewinnen, ohne daß dabei optische Umkehrungserscheinungen eine Rolle spielen. Es schien mir der Mühe wert, diese Folgerung der van't Hoff-Fischerschen Anschauungen experimentell zu verwirklichen, und der Versuch ist auch gelungen. Denn die aus *d*-Schleimsäure-halbamid mit Wasserstoffsperoxyd erhaltene Lyxuronsäure drehte, in Form ihres Phenylsazon-Salzes untersucht, nach links. Dagegen zeigte das mittels Bromlauge erzielte Präparat Rechtsdrehung. Daß deren Zahlenwert etwas niedriger ausfiel als beim Antipoden, beeinträchtigt nicht die Beweiskraft des Experiments, zeigt vielmehr, daß die Wirkung der Bromlauge nicht ausschließlich auf das amidtragende Moleküle beschränkt ist, sondern auch am freien Carboxyl zur Geltung kommt. Dadurch ist diesem Produkt etwas Racemkörper beigemischt. Daß Hypobromit in der Tat freie Oxy-

<sup>1)</sup> Dieser Fall wird wieder durch die Formeln VIII.—X. veranschaulicht, nur hat jetzt die oben geforderte Ergänzung jeder Einzelformel durch ihr Spiegelbild zu unterbleiben.

carbonsäuren unter Aldehydbildung abzubauen vermag, ließ sich an Zuckersäure unschwer bestätigen.

Auch Zuckersäure wird von Wasserstoffsperoxyd in erheblichem Betrag zu einer stark reduzierenden Säure der Fünf-Kohlenstoff-Reihe abgebaut, die ich zunächst durch ihre Verbindung mit Phenyl-hydrazin nachgewiesen habe. Mit diesem Reagens entsteht nämlich in der Wärme ein Osazonsalz (XIV.), das in Zusammensetzung und Eigenschaften völlig dem Phenyl-hydrazin-Derivat der Lyxuronsäure gleicht. Sogar die Drehung stimmt in Richtung und Größenbetrag ganz überein mit dem Osazonsalz, das man nach Abbau von *d*-Schleimsäure-halbamid mit Wasserstoffsperoxyd erhalten kann. Dieser Befund zeigt, daß der Abbau der Zuckersäure (XIII.), wenigstens teilweise, an dem Ende eingesetzt hat, welches im Traubenzucker (XII) das primäre Hydroxyl trägt:



Wenn ich bisher auch das Abbauprodukt der Zuckersäure — vermutlich auch eine Aldehydsäure — noch nicht in Substanz oder in Form einfacher Derivate isoliert habe, so beweist doch schon ihr Übergang in das Osazon XIV, daß sie ganz verschieden ist von der Dihydroxy-zuckersäure, welche Ferraboschi aus Zuckersäure mit Wasserstoffsperoxyd erhielt. Vielleicht wird sich auch hier der Prozeß besser verfolgen lassen, wenn man statt von Zuckersäure selbst von ihrem Halbamid ausgeht, das Hr. W. W. Wolff für diesen Zweck bereits hergestellt hat.

Die Gewinnung des Osazons XIV aus Zuckersäure und der Nachweis seiner Identität mit dem linksdrehenden Osazon der Lyxuronsäure beseitigt auch das letzte willkürliche Moment aus den Formeln VIII—X, das noch darin lag, das dem linksdrehenden Halbamid der Schleimsäure die Raumformel IX und nicht deren Spiegelbild zugeschrieben wurde. Daß daraus durch Wasserstoffsperoxyd eine Aldehydsäure entsteht, deren Osazon mit XIV identisch ist, läßt sich nur durch die Formeln IX und X wiedergeben, nicht aber durch deren Spiegelbilder.

Im letzten Heft dieser Zeitschrift stellt Hr. Geheimrat Kiliani Versuche zur Darstellung von Aldehydsäuren der Zuckergruppe in Aussicht. Hr. Kiliani will für diesen Zweck als einzig empfehlenswertes Verfahren die Oxydation mit Salpetersäure benutzen und hat so aus Glucose bereits eine reduzierende Säure als Calciumsalz erhalten, deren Identität mit Glucuronsäure ihm wahrscheinlich ist. Dieses Ergebnis wäre sehr beachtenswert; denn man würde, wenn sich die Säure wirklich als Aldehydsäure erweist, eber mit der Bildung von Gulu-ronsäure gerechnet haben, d. h. einer Säure, welche die Aldehyd-Gruppierung am entgegengesetzten Ende der Sechs-Kohlenstoff-Kette trägt wie der Traubenzucker.

Ich habe von vornherein auf die Anwendung der Salpetersäure-Oxydation verzichtet, nicht nur weil mir die zuvor geschilderten Verfahren strukturell eindeutiger erschienen, sondern vor allem deshalb, weil ich Wert darauf legte, auch Glucoside und Polysaccharide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. So habe ich gemeinsam mit Hrn. W. W. Wolff durch Oxydation von  $\alpha$ -Menthol-glucosid eine Säure erhalten, die wir als  $\alpha$ -Menthol-glucuronsäure auffassen, während Methyl-glucosid das Derivat einer reduzierenden Säure scheinbar von geringerer Kohlenstoffzahl lieferte.

#### Halbamid der Schleimsäure (I.).

*d,l*-Form des Monamids: Sie entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Lacton der Schleimsäure. Da es hierfür nicht in reiner Form abgeschieden zu werden braucht, kann man direkt von käuflicher Schleimsäure ausgehen.

60 g Schleimsäure werden nach Fischer<sup>1)</sup> durch etwa  $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit 4 l Wasser in das Lacton übergeführt, dann möglichst rasch auf etwa den zehnten Teil eingedampft, die ausgefallene Schleimsäure (etwa 15 g) entfernt und sofort im guten Vakuum aus einem Bad von 40—45° zum dicken Sirup eingedampft, der hauptsächlich aus Lacton besteht. Jetzt wird, unbekümmert um eine kleine Menge erneut abgeschiedener Schleimsäure, mit 200 ccm starkem wäbrigem Ammoniak versetzt. Beim kräftigen Durchschütteln geht die zäbe Masse unter Selbsterwärmung allmählich in Lösung, während ziemlich rasch die Abscheidung farbloser Krystalle beginnt. Nach 1 Stde. fügt man noch etwas Alkohol hinzu, saugt nach kurzem Stehen ab und wäscht mit verdünntem Alkohol.

Um das ziemlich voluminöse Ammoniumsalz in die freie Amid-säure zu verwandeln, löst man in kaltem Wasser und gibt unter Um-

<sup>1)</sup> B. 24, 2141 [1891].

schütteln und Kühlen tropfenweise rauchende Salzsäure zu bis zur sauren Reaktion auf Kongo. Das langsam ausfallende Amid wird schließlich möglichst rasch aus 1 l kochendem Wasser krystallisiert. Die erhaltenen 31 g entsprechen bei Anrechnung der wiedergewonnenen Schleimsäure 69 % d. Th.

0.1519 g lufttr. Subst.: 0.1911 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1707 g Subst.: 9.8 ccm N (22°, 764 mm, KOH 33 %).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N (209.13). Ber. C 34.43, H 5.30, N 6.70.

Gef » 34.31, » 5.39, » 6.57.

Die *d,l*-Amidsäure bildet mikroskopische, vierseitige Tafeln, die an zwei gegenüberliegenden Ecken schräg abgeschnitten sind. Sie färbt sich bei ziemlich raschem Erhitzen von etwa 175° an allmählich braun und schäumt gegen 192° auf, ohne vorher deutlich zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, besser, aber auch nicht sehr reichlich, in heißem. Von den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird sie noch schlechter aufgenommen.

Auch die Salze sind zum großen Teil schwer löslich. Die Verbindungen des Natriums, Ammoniums, Bariums und Calciums werden leicht in hübschen Nadelchen erhalten, während Blei und Silbersalz nicht deutlich krystallisieren. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert und das Silbersalz beim Kochen mit Wasser nur recht langsam dunkel gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak in Strömen.

Auch das Brucin- und das Cinchonin-Salz krystallisieren gut. Sie scheinen sich aber zur Spaltung der Amidsäure in die optisch-aktiven Komponenten wenig zu eignen. Darum habe ich den Umweg über das Pentacetat des Amids wählen müssen, dessen beide Komponenten mit Brucin leicht zu rennen sind.

Pentacetat des *d,l*-Halbamids: Fügt man zur Aufschlammung von 50 g Monamid in 150 ccm Essigsäure-anhydrid 3 ccm konz. Schwefelsäure, so tritt bei dauerndem Umschütteln bald starke Selbsterwärmung und weiterhin unter geringer Braulfärbung klare Lösung ein. Wenn nach einigen Minuten die Temperatur wieder zu fallen beginnt und starke Krystallisation einsetzt, erwärmt man noch 5 Min. im Wasserbad. Der dicke Brei wird nach dem Abkühlen mit 100—150 ccm Essigäther verrieben, nach kurzem Stehen bei 0° abgesaugt, mit der gleichen Menge Essigäther sorgfältig nachgewaschen und scharf abgepreßt. Das farblose Rohprodukt (lufttrocken 100 g) wird aus der doppelten Wassermenge umkrystallisiert.

Die Krystalle enthalten Wasser.

0.2108 g lufttr. Subst. verloren bei 100° unter 12 mm 0.0085 g.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>12</sub>N + H<sub>2</sub>O (437.27). Ber. H<sub>2</sub>O 4.12. Gef. H<sub>2</sub>O 4.03.

0.1536 g getr. Subst.: 0.2595 g CO<sub>2</sub>, 0.0723 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Subst.: 4.9 ccm N (20°, 756 mm, KOH 33 %).

$C_{16}H_{71}O_{12}N$  (419.26). Ber. C 45.81, H 5.05, N 3.34.

Gef. » 46.07, » 5.26, » 3.39.

Für ein Tetracetat berechnen sich 44.56% C, 5.09% H und 3.72% N.

Das Acetat krystallisiert aus Wasser in vierseitigen, länglichen Tafeln, die bei ziemlich raschem Erhitzen sich nach geringem Sintern gegen 197° (korr.) unter Aufschäumen zerzetzen. Leicht löslich in warmem Wasser, warmem Alkohol, Aceton und warmem Essigäther, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. Die große Löslichkeit überrascht, wenn man an die Schwerlöslichkeit des freien Schleimsäurehalbamids denkt.

Brucin-Salz des *d*-Acetats: 10 g lufttrocknes *d,l*-Pentacetat und 4.7 g wasserfreies Brucin ( $\frac{1}{2}$  Mol.) oder eine entsprechende Menge des krystallwasserhaltigen Alkaloids werden zusammen in 100 ccm heißem absol. Alkohol gelöst. Beim Abkühlen auf 0° und Reiben mit dem Glasstab oder noch rascher, wenn geimpft werden kann, beginnt die Abscheidung mikroskopischer, garbenförmig vereinigter Prismen, deren Menge bei öfterem Umschütteln rasch zunimmt. Weiterhin krystallisieren noch andere Stoffe. Nach 1-stündigem Stehen wird abgesaugt, 2-mal in einem heißen Gemisch von 15 ccm Wasser und 25 ccm Methylalkohol gelöst und durch Abkühlen mit Kältemischung wieder abgeschieden. Ausbeute 7.0 g.

0.1602 g lufttr. Sbst. verloren bei 100° und 12 mm 0.0072 g. — 0.1551 g verloren 0.0069 g.

$C_{39}H_{47}O_{16}N_3 + 2H_2O$  (849.64). Ber.  $H_2O$  4.23. Gef.  $H_2O$  4.49, 4.44.

0.1530 g getr. Sbst.: 0.3220 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1482 g Sbst.: 6.7 ccm N (14°, 768 mm, KOH 33%).

$C_{39}H_{47}O_{16}N_3$  (813.61). Ber. C 57.54, H 5.82, N 5.17.

Gef. » 57.40, » 5.99, » 5.38.

In etwa 2 $\frac{1}{2}$ -proz. wäßriger Lösung war bei verschiedenen wasserfreien Präparaten  $[\alpha]_D^{20} = -29.8^\circ$  bis  $-30.0^\circ$ .

Umwandlung in das freie *d*-Amid<sup>1)</sup>: Aus dem Brucinsalz lassen sich das Alkaloid und die fünf Acetyls gleichzeitig und ohne Verletzung der Amidgruppe entfernen, wenn man folgendermaßen verfährt:

<sup>1)</sup> Da die Amidsäure durch ihre Überführbarkeit in *d*- und *l*-Lyxuronsäure mit der *d*- und *l*-Reihe der Zucker in gleich naher Beziehung steht, versagt hier das übliche Nomenklaturprinzip. Die Amidsäure wird darum nach der Drehungsrichtung ihres Ammoniumsalzes bezeichnet. Für die Benennung von *d*- und *l*-Lyxuronsäure war die Beziehung zu den Lyxosen maßgebend.

10 g reines Brucin-Salz werden mit 25 ccm Wasser übergossen, 15 ccm starkes Ammoniak (25 %) zugefügt und sofort kräftig durchgeschüttelt. Dabei verschwindet das Salz rasch, und dafür scheidet sich das Alkaloid erst ölig ab, um gleich darauf zu krystallisieren. Der dicke, farblose Brei wird nach 15 Stdn. mit 25 ccm Wasser verdünnt und 2-mal mit Chloroform zur Auflösung des Alkaloids ausgeschüttelt. Versetzt man nun die wäßrige Schicht unter guter Kühlung allmählich mit starker Salzsäure bis eben zur sauren Reaktion auf Kongofarbstoff, so beginnt rasch die Abscheidung des freien *d*-Amids als schweres farbloses Pulver. 2.4 g.

Zur Reinigung wurde aus der 70-fachen Menge kockenden Wassers krystallisiert.

0.1520 g lufttr. Subst.: 0.1914 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.1861 g Subst.: 11.15 ccm N (19°, 757 mm, KOH 33 %).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N (209.13). Ber. C 34.43, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 34.34, » 5.45, » 6.35.

Zur optischen Untersuchung wurde in der für 1 Mol. berechneten Menge wäßrigem <sup>n</sup>/<sub>4</sub>-Ammoniak gelöst.

Drei verschiedene Präparate zeigten:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{+1.17^\circ \times 3.7630}{2 \times 1.010 \times 0.0923} = +23.6^\circ,$$

ferner +23.6° und 23.95°.

Löslichkeiten ähnlich wie bei der *d,l*-Form.

#### Tetracetat des Lyxuronsäure-amids (III).

Der Abbau der einbasischen Säuren der Zuckergruppe mittels Wasserstoffsperoxyds nach Ruff führt bekanntlich nur mit recht bescheidener Ausbeute zu den um ein Kohlenstoff ärmeren Aldosen. Es ist deshalb nicht zu verwundern, daß der oxydative Abbau des noch komplizierteren Schleimsäure-halbamids in quantitativer Hinsicht noch unbefriedigender verläuft. Gewöhnlich konnte ich beim Superoxyd-Abbau nur gegen 5 % und bestenfalls etwa 10 % der Theorie an Lyxuronsäure-amid in Form seines Tetracetates gewinnen, manchmal ist aber auch die Operation ohne erkennbare Ursache ganz mißglückt — Umstände, welche die Bearbeitung der Lyxuronsäure etwas erschwert haben.

Von dem ursprünglichen Ruffschen Verfahren bin ich insofern etwas abgewichen, als ich statt des Calciumsalzes das leichter lösliche Natriumsalz verwendete und bei etwas erhöhter Temperatur arbeitete. Als Katalysator hat sich ein Gemisch von Eisenacetat und Ferrosulfat in Gegenwart von freier Essigsäure bewährt.

Fügt man zur Aufschlammung von 20 g fein gepulvertem, reinem Schleimsäureamid in 250 ccm Wasser in dünnem Strahl unter Umschütteln 100 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.), so geht die Säure ganz oder doch zum allergrößten Teil in Lösung. Weiter gibt man nacheinander 1 ccm Eisessig, 4 ccm einer 1-proz. Lösung von Eisenacetat, 0,4 g Ferrosulfat und 24 ccm starkes Wasserstoffsperoxyd (30 Gew.-Proz., etwa 2 Atome Sauerstoff) zu. Beim Erwärmen auf 45° setzt rasch eine lebhaft Gasentwicklung und gleichzeitig langsame Temperaturerhöhung ein, die schließlich durch gelinde Kühlung derart gemäßigt wird, daß 55° nicht überschritten werden. Nach 10–15 Min. ist meist die Hauptreaktion beendet, und die schwach gelbbraune Flüssigkeit färbt sich braunviolett. Nach dem Abkühlen wird mit 95 ccm *n*-Schwefelsäure oder einer entsprechenden Menge stärkerer Säure versetzt, im Vakuum stark eingengt und nach der Filtration von etwas Schleimsäureamid bei höchstens 40° völlig eingedampft. Es hinterbleiben stark gefärbte, teilweise krystallinische Krusten.

Neben viel Glaubersalz und anderen Produkten enthalten sie verschiedene Stoffe, die Fehlingsche Lösung reduzieren. Das Amid der Lyxuronsäure ließ sich daraus nur in Form seines schwer löslichen Pentacetats abscheiden:

Hierfür übergießt man das im Vakuum möglichst entwässerte Gemenge mit einer Mischung von 80 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm konz. Schwefelsäure und erwärmt im lebhaft siedenden Wasserbad, wobei man durch dauerndes Schütteln mit Glasperlen dafür sorgt, daß die größtenteils ungelöste Masse sich möglichst von den Gefäßwänden ablöst und in innige Berührung mit der Flüssigkeit kommt. Nach 5 Min. kühlt man ab, versetzt mit  $\frac{1}{2}$  l kaltem Wasser und gießt die rasch entstehende klare, aber dunkelbraune Lösung von den Glasperlen ab.

Ist die Operation geglückt, so tritt nach wenigen Minuten Abscheidung mikroskopischer, farbloser Nadelchen oder Prismen ein. Ausbeute bis zu 4 g.

Zur Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus der 10-fachen Menge siedendem Eisessig, wobei die Abscheidung der Substanz durch Wasserzusatz vervollständigt werden kann.

Die lufttrockne Substanz nahm bei 100° und 12 mm nicht mehr an Gewicht ab.

0.1538 g Sbst.: 0.2650 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g Sbst.: 6.5 ccm N (15°, 746 mm, KOH 33 %). — 0.1541 g Sbst.: 0.2646 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O. — 0.2058 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 749 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N. Ber. C 47.12, H 5.17, N 4.23.

Gef. » 47.01, 46.84, » 5.41, 5.29, » 4.08, 4.09.

Demnach enthält die Substanz vier Acetylene; denn für ein Triacetat C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N berechnen sich 45.66 % C, 5.23 % H und 4.84 % N. Ein Acetyl dürfte, wie bei dem Acetat des Schleimsäureamids und anderen ähnlichen Stoffen, am Stickstoff haften.

Das Acetat hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Es sintert bei ziemlich raschem Erhitzen von  $170^{\circ}$  an, färbt sich weiterhin braun und schmilzt gegen  $217^{\circ}$  (korr.) zu einer Flüssigkeit, die langsam Gas entwickelt. In Wasser ist es selbst in der Siedehitze schwer löslich. Etwas leichter, aber auch noch nicht sehr reichlich, lösen in der Wärme Alkohol, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform. Alkalien greifen rasch die Acetyle an. In der Wärme entsteht starker Ammoniak-Geruch.

#### Osimin des Lyxuronsäure-amids (IV.).

Übergießt man 5 g Amidacetat mit 50 ccm Methylalkohol, der bei  $0^{\circ}$  mit Ammoniakgas gesättigt ist, und schüttelt im geschlossenen Gefäß, so erfolgt unter tiefer Violettfärbung nach 15–20 Min. klare Lösung, und nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn. beginnt die Abscheidung glasglänzender, harter Krystalle, die sich über Nacht noch auf 2–2.2 g vermehren. Durch Auflösung in der 5-fachen Menge kochendem Wasser, sofortige Abkühlung und langsamen Zusatz von Methylalkohol erhält man sie farblos.

Große, schiefe, vierseitige Tafeln, die flußspat-artig durcheinander gewachsen sind. Der Stickstoff-Gehalt ist auch nach wiederholter Krystallisation zu gering (gef. 16.78 % statt 17.3 %), während die übrigen Zahlen gut stimmen. Offenbar ist etwas Lyxuronsäure-amid beigemischt, das durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht entfernt oder dabei immer wieder neu gebildet wird. Die Analysenzahlen der Salze mit Mineralsäuren lassen aber keinen Zweifel an der Zusammensetzung des Präparates. Diese Salze bilden sich beim Lösen des Osimins in verd. Säuren und krystallisieren entweder direkt oder nach allmählichem Zusatz von Alkohol in gut ausgebildeten Formen.

Das Chlorhydrat bildet schöne, sechsseitige Tafeln oder zweiseitig schief abgeschnittene Prismen, die sich beim raschen Erhitzen von  $140^{\circ}$  an zunehmend braun färben und dann gegen  $158^{\circ}$  unter Aufschäumen zersetzen.

$C_5H_{10}O_4N_2, HCl$  (198.58). Ber. C 30.21, H 5.58, N 14.12, Cl 17.85.  
Gef. » 30.06, » 5.75, » 13.95, » 17.50.

Das Sulfat bildet längliche, sechsseitige Blätter, die sich beim Erhitzen ähnlich wie das Chlorhydrat verhalten.

$C_{10}H_{20}O_8N_4, H_2SO_4$  (422.34). Ber.  $H_2SO_4$  23.22. Gef.  $H_2SO_4$  23.11.

Gegen warme Mineralsäuren ist das Osimin recht empfindlich und spaltet damit rasch Ammoniak ab. Mit Phenyl-hydrazin erhält man das wiederholt genannte Osazonsalz der Lyxuronsäure. Fehling'sche Lösung wird in der Hitze recht kräftig reduziert.

*d, l*-Lyxuronsäure (V.).

Man kann sie aus ihrem weiter oben beschriebenen Amidacetat, ebenso gut aber aus dem eben besprochenen Osimin durch Behandlung mit stark verdünnter, warmer Mineralsäure bereiten. Nach Entfernung der Mineralsäure erhält man dann eine Lösung, welche die Lyxuronsäure in Form ihres Ammoniumsalzes enthält. Die Abscheidung der freien Säure oder eines Salzes in Krystallform ist bisher noch nicht geglückt. Ich begnüge mich darum vorerst, einige Reaktionen der Säure, sowie ihre Derivate mit Phenyl-hydrazin, *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin und *p*-Bromphenyl-hydrazin zu beschreiben, die alle gut krystallisiert sind.

Lyxuronsäure reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze kräftig, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Von Alkalien wird sie, besonders rasch in der Wärme, unter Gelb- und Braunfärbung zersetzt. Auch konzentrierte Mineralsäure zersetzt unter Bildung dunkelbrauner, huminartiger Stoffe. Die für Glucuronsäure und ähnliche Stoffe üblichen Farbreaktionen fallen hier meist wenig charakteristisch aus. Mit Orcin-Salzsäure gibt die Lyxuronsäure an Stelle der schönen grünen Färbung der Glucuronsäure nur ein schmutzig-grünes Braun, und noch weniger spezifisch ist das Verhalten gegen Phloroglucin. Auch die Naphthoresorcin-Probe von Tollens<sup>1)</sup> liefert beim Ausschütteln des entstehenden schmutziggrauen oder mehr grünlichen Niederschlages mit Äther nur eine ziemlich unscheinbare, rötlich-braune bis weinrote Äther-Schicht. Allerdings zeigt diese gleichzeitig eine kräftige, violettblaue, der Wasserteil eine stark grüne Fluorescenz, wie sie in gleicher Schönheit bei Glucuronsäure nicht beobachtet werden. Wesentlich geändert wird das Ergebnis der Probe, wenn man die Lösung der Lyxuronsäure kurze Zeit mit stark verdünntem Alkali in Berührung bringt. Man gewinnt dann häufig eine ätherische Schicht von ähnlich leuchtender roter oder blauroter Farbe wie bei Glucuronsäure. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Naphthoresorcin-Probe in ihrer üblichen Form nicht immer ausreicht zur Aufsuchung von Aldehydsäuren in Naturprodukten.

Phenyl-hydrazin-Verbindung: Etwas Amidacetat oder Osimin wurde in der 20—30-fachen Menge *n*-Salzsäure im siedenden Wasserbad behandelt, wobei auch die Amingruppe rasch abgespalten wurde, dann die Mineralsäure mit Natriumacetat abgestumpft und die Flüssigkeit nach Zusatz von 4 Tln. Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach 10 Min. schieden sich lange, gelbe Nadeln in großer Menge ab, die

<sup>1)</sup> B. 41, 1788 [1908].

nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stde. 70—80 % der Theorie betragen. Das noch etwas braun gefärbte Rohprodukt wurde in einer kochenden Mischung der 10-fachen Menge Phenyl-hydrazin mit der 400 fachen Wassermenge gelöst und kurze Zeit mit Tierkohle gekocht. Als dann zum Filtrat 10 Tle. 50-proz. Essigsäure gefügt wurden, begann sofort die Abscheidung mikroskopischer, oft büschelförmig vereinigter, feiner, gebogener Nadelchen von sehr heller, rein gelber Farbe. Sie sind das Phenyl-hydrazin-Salz des Lyxuronsäure-phenylosazons.

Das lufttrockne Präparat nahm bei 78° und 12 mm über  $P_2O_5$  innerhalb 1—2 Stdn. erhebliche, aber bei verschiedenen Präparaten wechselnde Mengen an Gewicht ab. Die Zusammensetzung der Substanz entsprach dann der Formel  $C_{23}H_{26}O_4N_6$ . Längeres Erhitzen muß vermieden werden, weil das Salz dabei ganz langsam, aber tagelang, unter tiefergehender Veränderung an Gewicht verliert.

0.1302 g Sbst.: 0.2926 g  $CO_2$ , 0.0690 g  $H_2O$ . — 0.1663 g Sbst. (anderes Präparat): 0.3734 g  $CO_2$ , 0.0874 g  $H_2O$ . — 0.1122 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 757 mm, KOH 33 %).

$C_{23}H_{26}O_4N_6$  (450.38). Ber. C 61.31, H 5.82, N 18.67.  
Gef. » 61.31, 61.25, » 5.93, 5.88, » 18.48.

Das Osazonsalz schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 164° unter Aufschäumen zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Es löst sich nur wenig in heißem Wasser, ebenso in den meisten übrigen Lösungsmitteln, beträchtlich aber in Pyridin und recht leicht in 60-proz. Alkohol. Besonders leicht löst es sich in warmem Phenyl-hydrazin und kann daraus durch etwas Essigsäure wieder unverändert abgeschieden werden. Als Salz wird es von Mineralsäuren sofort unter Rotbraunfärbung, von Alkalien unter Braunfärbung verändert. Selbst Essigsäure verwandelt schon in der Kälte in das Osazon der freien Lyxuronsäure; ein aus 90-proz. Essigsäure krystallisiertes Präparat enthielt lufttrocken 2 Mol. Wasser, die bei 12 mm Druck völlig entwichen.

$C_{17}H_{18}O_4N_4$  (342.27). Ber. C 59.62, H 5.30, N 16.37.  
Gef. » 59.41, » 5.52, » 16.36.

Das freie Osazon bildet mikroskopische, steife Nadeln, die meist wetzsteinartig abgeflacht sind. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie gegen 170° (korr.) unter völliger Zersetzung. Sie lösen sich ziemlich leicht in heißem Eisessig, Alkohol, auch Aceton, sehr schwer in Wasser. Mit Phenylhydrazin wird in der Kälte das zuvor beschriebene Salz zurückgebildet.

Verbindung mit *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin: Sie bildet sich aus den Komponenten schon in der Kälte und enthält auf 1 Mol. Lyxuronsäure zweimal den Rest des Hydrazins.

1 g acetyliertes Amid wurden mit *n*-Salzsäure verseift, die etwas gefärbte Flüssigkeit mit essigsauerm Natrium bis zum Verschwinden der mineral-sauren Reaktion versetzt und mit 2 g frisch destilliertem Benzyl-phenyl-hydrazin geschüttelt. Hierbei schied sich rasch eine dickflüssige, etwas braun gefärbte Masse ab. Auf Zusatz von 6 ccm eines Gemisches von gleichen Tln. Äther und Petroläther begann die Abscheidung kaum gefärbter, mikroskopischer, feiner Nadelchen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln wurden sie abgesaugt und mit einem Gemisch von Äther und Benzin gewaschen. 1.2 g.

Nach zweimaliger Krystallisation aus Essigäther-Petroläther gaben:

0.1697 g exsicc.-tr. Subst.: 0.4137 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Subst. (anderes Präparat): 0.3900 g CO<sub>2</sub>, 0.0921 g H<sub>2</sub>O. — 0.1614 g Subst.: 13.9 ccm N (21°, 769 mm, KOH 33 %).

C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (542.47). Ber. C 68.60, H 6.32, N 10.33.

C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (560.48). » » 66.40, » 6.48, » 10.00.

Gef. » 66.51, 66.58, » 6.62, 6.45, » 9.97.

Demnach enthält die Verbindung ein Mol. Wasser mehr, als der Formel des einfachen Benzyl-phenyl-hydrazin-Salzes, C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, entspricht. Das Wasser ließ sich aber bei 36° im Hochvakuum nicht entfernen, und bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Ich muß darum unentschieden lassen, ob es sich nur um Krystallwasser handelt.

Das Benzyl-phenyl-hydrazin-Salz schmilzt nach vorübergehender Färbung nicht ganz scharf bei 88—89° und schäumt wenige Grade höher auf. Es löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, warmem Essigäther, warmem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser. Von verd. Mineralsäuren und Alkalien wird die Verbindung sofort zersetzt. Ihre Haltbarkeit ist überhaupt nur gering, und unreine Präparate zersetzen sich manchmal schon im Laufe eines Tages vollständig.

Beim Erwärmen der Verbindung mit wäßrigem Benzaldehyd nach Herzfeld<sup>1)</sup>-Fischer<sup>2)</sup> bildet sich viel Benzaldehyd-Benzyl-phenyl-hydrazon. Aber in der wäßrigen Flüssigkeit befindet sich dann nur ein Teil der Lyxuronsäure unversehrt, daneben aber große Mengen anderer, nicht reduzierender und zum Teil stickstoffhaltiger Stoffe.

#### Abbau des *d,l*-Schleimsäure-amids zur Lyxuronsäure mittels Bromlauge.

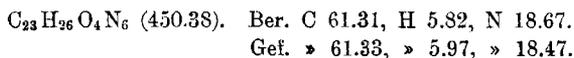
Für den Abbau kann eine Lösung der Natriumverbindung des Schleimsäure-monamids verwendet werden, wie sie durch kurzes Erwärmen von 5 g Amidsäure mit 100 ccm Wasser und 5 g kryst. Natriumacetat leicht zu bereiten ist. Sie wird nach dem Abkühlen, noch

<sup>1)</sup> B. 28, 442 [1895].    <sup>2)</sup> A. 288, 144 [1895]; B. 35, 2000 [1902].

ehe die Krystallisation der Natriumverbindung einsetzt, mit 4.5 g Brom und dann unter dauerndem Schütteln und gelinder Kühlung innerhalb weniger Minuten mit Kalilauge in kleinen Portionen vermischt, bis das Brom gelöst und weiterhin die Flüssigkeit ganz entfärbt ist. Von einer etwa 30-proz. Lauge werden 12 ccm verbraucht. Während der Operation erfolgt starke Gasentwicklung. Zum Schluß zeigt die Flüssigkeit, welche nur schwach alkalisch sein soll, ein Reduktionsvermögen, das ungefähr der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Fehlingscher Lösung entspricht.

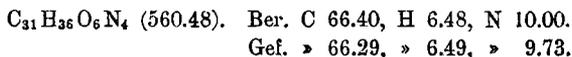
Derartig erhaltene Lösungen der Lyxuronsäure können direkt zur Darstellung der verschiedenen Hydrazin-Derivate benutzt werden. Außer der Verbindung mit Phenyl-hydrazin und *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin wurde hier auch die mit *p*-Bromphenyl-hydrazin bereitet.

Phenyl-hydrazin-Verbindung: Die beim Abbau von 2.5 g Schleimsäure-amid gewonnene Lösung gab mit 5 g Phenyl-hydrazin und 7.5 g Essigsäure von 50% im siedenden Wasserbad 1.5 g Osazonsalz, das für die Analyse genau so umkrystallisiert und getrocknet wurde, wie es zuvor für das beim Abbau mit Superoxyd erhaltene Präparat beschrieben ist.



Das Osazonsalz schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 163—164° (unkorr.) unter Zersetzung. Auch die übrigen Eigenschaften entsprechen der oben beim Vergleichspräparat gegebenen Schilderung, ebenso das aus dem Salz mit Essigsäure bereitete freie Osazon.

Verbindung mit *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin: 2.5 g Schleimsäure-amid wurden mit Brom und Alkali oxydiert und die schwach alkalische Lösung mit einer solchen von 2.2 g reinem Benzyl-phenyl-hydrazin in 3 ccm Äther geschüttelt. Auch hier trat rasch Krystallisation ein. Die weitere Verarbeitung geschah ganz ähnlich, wie es weiter oben an entsprechender Stelle geschildert wurde. Nach einmaliger Umkrystallisation 2 g.



Schmelzpunkt nach vorherigem Sintern und Braunfärbung gegen 78° unter Zersetzung. Wegen der anderen Eigenschaften kann auf die ganz übereinstimmende zuvor beschriebene Benzyl-phenyl-hydrazin-Verbindung verwiesen werden.

Verbindung mit *p*-Bromphenyl-hydrazin: Die aus 5 g Schleimsäure-amid mit Bromlauge erhaltene Lösung schied beim  $\frac{1}{2}$ -stündigen Erhitzen mit 5 g reinem *p*-Bromphenyl-hydrazin und 40 ccm Essigsäure (von 50%) im Wasserbad lange, flache, gelbe Nadeln in großer Menge ab. Ölige Verunreinigungen ließen sich durch Auslaugen mit kaltem Essigäther entfernen. Jetzt wurde in einer warmen Mischung von 20 Tln. Aceton und 10 Tln. Wasser ge-

löst, von wenig Ungelöstem filtriert und unter vermindertem Druck stark eingedampft. So wurde die Verbindung als leuchtend gelbes Krystallpulver erhalten, das zur Analyse bei 100° und 12 mm Druck über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet wurde.

0.1866 g lufttr. Stbst. verloren 0.0119 g. — 0.1995 g Stbst. verloren 0.0130 g.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O (554.15). Ber. H<sub>2</sub>O 6.50. Gef. H<sub>2</sub>O 6.38, 6.52.

0.1864 g getr. Stbst.: 0.2713 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.1910 g Stbst.: 18.0 ccm N (19°, 760 mm, KOH 33 %).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (518.11). Ber. C 39.40, H 3.50, N 10.80, Br 30.85.

Gef. > 39.70, > 3.46, > 10.87, > 31.18.

Die Verbindung enthält demnach 1 Mol. Wasser mehr, als man von dem einfachen Osazon einer Aldehydsäure der Pentosenreihe erwarten würde. Andererseits spricht die intensive gelbe Farbe dagegen, daß es sich um eine salzartige Verbindung wie beim Benzyl-phenyl-hydrazin-Derivat handelt.

Die Substanz sintert nach vorheriger Verfärbung von 200° an und zersetzt sich völlig bei 204° (unkorr.). Mikroskopische Prismen oder flache Nadeln, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und Wasser, viel leichter dagegen in Gemischen von Wasser mit Essigsäure, Alkohol und Aceton und besonders in Pyridin.

#### Umwandlung von *d*-Schleimsäure-monamid in *d*-Lyxuronsäure und in *l*-Lyxuronsäure.

Für den Zweck dieser Versuche genügte es, die Drehung der entstandenen Lyxuronsäure jedesmal am Osazon nachzuweisen.

Bei der Oxydation des *d*-Amids mit Wasserstoffsperoxyd ist es mir nie geglückt, das entstandene aktive Lyxuronsäure-amid nach dem beim Racemkörper erprobten Verfahren in Form des Pentacetats abzuscheiden. Ich habe darum für seine Abscheidung aus dem komplizierten Reaktionsgemisch seine Eigenschaft benutzt, sich mit *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin schon in der Kälte zum Hydrazon (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).N.N:CH.[CHOH]<sub>3</sub>.CO.NH<sub>2</sub> zu verbinden.

Dafür wurden 5 g *d*-Schleimsäure-halbamid nach der oben gegebenen Vorschrift mit Wasserstoffsperoxyd behandelt, die erhaltene braungefärbte wäßrige Flüssigkeit mit der Lösung von 2 g *asymm.* Benzyl-phenyl-hydrazin in 15 ccm Äther geschüttelt. Nach einiger Zeit begann die Krystallisation etwas gefärbter, mikroskopischer Nadelchen, die nach mehreren Stunden filtriert und auf Ton getrocknet wurden. Das grünschwarze Rohprodukt ließ sich durch mehrmalige Krystallisation aus Essigäther-Petroläther leicht in farblosen Nadelchen erhalten.

Ber. N 12.24. Gef. N 12.12.

Zur Verseifung der Säureamidgruppe und Entfernung des Hydra-  
zinrestes wurde mit *n*-Salzsäure  $\frac{1}{4}$  Stde. im Wasserbad erhitzt, die  
dunkle Flüssigkeit vom suspendierten Öl durch Äther befreit, nach  
Neutralisation mit Natriumacetat wieder ausgeäthert und dann in der  
Wärme mit Phenyl-hydrazin und Essigsäure behandelt. Sehr bald  
war Osazonbildung zu bemerken, aber die Ausbeute war wenig be-  
friedigend. Nach der Krystallisation aus viel Phenylhydrazin-haltigem  
Wasser unter nachträglichem Zusatz von Essigsäure war das Osazon  
rein hellgelb. Im Pyridin-Alkohol-Gemisch nach Neuberg war im  
1-dm-Rohr  $\alpha = -0.30^\circ$ . Das stimmt völlig überein mit dem Wert,  
der bei dem später zu beschreibenden Osazon aus der Zuckersäure-  
Oxydation beobachtet wurde.

Bei der Oxydation des *d*-Amids mit Bromlauge wurde bei  $+10^\circ$   
und mit verdünnterer Lauge gearbeitet, wie es beim *d,l*-Amid be-  
schrieben wurde. Das in großer Menge erhaltene Osazon zeigte nach  
der Umkrystallisation in Pyridin-Alkohol-Lösung und im 1-dm-Rohr  
 $+0.24^\circ$ . Die Drehung ist also geringer als zuvor beim linksdrehenden  
Osazon angegeben; ein Beweis, daß hier etwas Racemkörper beige-  
mengt ist. Offenbar erstreckt sich die abbauende Wirkung der Brom-  
lauge nicht ausschließlich auf die Säureamidgruppe. In der Tat wird  
z. B. auch freie Zuckersäure durch Bromlauge in reduzierende Säuren  
verwandelt.

#### Abbau der Zuckersäure mit Wasserstoffsperoxyd.

Hier soll zunächst nur die Kennzeichnung eines der Abbaupro-  
dukte durch sein Phenyl-hydrazin-Derivat beschrieben werden.

10 g zuckersaures Kalium wurden mit 40 ccm *n*-Natronlauge bis  
zur klaren Lösung erwärmt und die schwach gefärbte Flüssigkeit  
nach dem Abkühlen mit 3 ccm einer Eisenacetat-Lösung (1:100),  
0.2 g Eisenvitriol und 50 ccm der käuflichen, 3-proz. Wasserstoff-  
superoxyd-Lösung versetzt. Als jetzt auf  $50^\circ$  erwärmt wurde, trat  
energische Reaktion ein, die nach einigen Minuten beendet war. Mit  
15 g Phenyl-hydrazin und 20 ccm Essigsäure (50%) erfolgte bei  
 $90-100^\circ$  schnell die Abscheidung rotbrauner Nadeln. Nach 30 Min.  
betrug ihre Menge 5—6 g. Das Rohprodukt war aber noch durch  
klebrige Zersetzungsprodukte des Phenyl-hydrazins sehr stark ver-  
unreinigt und wurde darum zunächst mit kaltem Äther ausgelaugt.  
Die weitere Reinigung hat einige Schwierigkeiten bereitet, weil die  
Substanz aus fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln amorph oder  
nicht deutlich krystallinisch ausfiel. Schließlich half wiederholtes  
Lösen in reinem Phenyl-hydrazin und Wiederausfällen mit verd.  
Essigsäure, wobei sofort schöne, kanariengelbe, lange Nadeln erhalten  
wurden.

Die Phenyl-hydrazin-Verbindung enthält in lufttrockenem Zustand Krystallwasser, das bei 56° und 12 mm rasch entweicht.

0.1466 g getr. Sbst.: 0.3294 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.1122 g Sbst.: 17.9 ccm N (18°, 757 mm, KOH 33%).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> (450.38). Ber. C 61.31, H 5.82, N 18.67.

Gef. » 61.30, » 5.76, » 18.40.

Das Osazonsalz zersetzt sich beim raschen Erhitzen gegen 164° (unkorr.). Es löst sich schwer in Wasser, selbst in der Hitze, leichter in warmem verd. Alkohol, sehr leicht in starkem Alkohol und Aceton. Auf Zusatz von Wasser erhält man häufig gallertähnliche, wie amorph aussehende Niederschläge. Auch in verd. Essigsäure löst sich die Substanz leicht, wird dabei aber verändert. Bei sehr langsamem Erkalten scheidet sich das aus dem Phenyl-hydrazin-Salz in Freiheit gesetzte Osazon in sehr kleinen, unansehnlichen Krystallen ab.

Das Osazonsalz ist optisch-aktiv. Zum Vergleich mit anderen aktiven Osazonen habe ich es in Pyridin-Alkohol-Lösung nach Neuberg polarimetrisch untersucht. Im 1-dm-Rohr war für das Licht der D-Linie  $\alpha = -0.30^\circ$ .

Zuckersäure-halbamid, HOOC.[CH.OH]<sub>4</sub>.CO.NH<sub>2</sub>.

(Nach Versuchen von Hrn. W. W. Wolff.)

6 g Zuckersäure-lacton wurden mit 60 ccm starkem wäßrigem Ammoniak bis zur Lösung geschüttelt. Diese wurde noch 1 Stde. bei 0° aufbewahrt, dann unter stark vermindertem Druck auf wenige ccm eingedampft und bei 0° mit einer Lösung von Salzsäure in 60—70-proz. Alkohol versetzt, dann viel Alkohol zugefügt und aufbewahrt. Bald trat reichliche Krystallisation farbloser Nadeln ein, deren Menge nach 24 Stdn. 3.4 g betrug. Zur Reinigung wurde in 10 ccm Wasser gelöst, mit 80—100 ccm Alkohol versetzt und wieder lange Zeit aufbewahrt. Dabei ging die Ausbeute auf etwa  $\frac{2}{3}$  zurück.

Zur Analyse wurde dieses Verfahren nochmals wiederholt.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N (209.13). Ber. C 34.43, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 34.24, » 5.51, » 7.03.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{+2.34^\circ \times 3.3656}{1 \times 1.0432 \times 0.3354} = +22.5^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das Amid schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen gegen 135° unter Gelbwerden und Aufschäumen. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, spielend in heißem Wasser, schwer in Alkohol und den anderen organischen Mitteln.

Frl. L. Witte bin ich für ihre wertvolle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.