

Für die interessanten Untersuchungen von Ad. v. Baeyer und R. Fittig ist jedenfalls die Thatsache von nicht geringer Bedeutung, dass, wie ich an dem Beispiele der Citraconsäure nachgewiesen habe, auch Alkalien die Umlagerung von stereoisomeren Verbindungen in einander bewirken können.

Im Uebrigen verweise ich auf eine demnächst an anderer Stelle erscheinende, ausführliche Abhandlung über den vorliegenden Gegenstand.

Karlsruhe, den 15. November 1891.

588. Emil Fischer: Ueber ein neues Isomeres der Galactonsäure und der Schleimsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. November; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Aehnlich den einbasischen Säuren der Mannitreihe wird auch die Galactonsäure durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin theilweise in eine stereoisomere Verbindung verwandelt, welche Talonsäure genannt werden mag und welche zur Galactonsäure im selben Verhältniss steht, wie die Glucon- zur Mannonsäure. Bei der Reduction wird die Talonsäure in den zugehörigen Zucker, die Talose, übergeführt und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie eine neue zweibasische Säure, die Taloschleimsäure. Letztere unterscheidet sich von der Schleimsäure nicht allein durch die grosse Löslichkeit in Wasser, sondern insbesondere durch ihre optische Aktivität. Durch Erhitzen mit Pyridin wird sie theilweise in jene umgewandelt.

Mit der Taloschleimsäure steigt die Zahl der bekannten stereoisomeren zweibasischen Säuren der Zuckerguppe auf acht, während die Theorie deren nur zehn voraussehen lässt. Die beiden letzten wird man unzweifelhaft in den noch fehlenden optischen Antipoden der Taloschleimsäure und Isozuckersäure finden.

Talonsäure.

Die Verwandlung der Galactonsäure in die isomere Verbindung gelingt sowohl mit Chinolin wie mit Pyridin bei einer Temperatur von 140—150°. Die Anwendung der letzteren Base ist wegen der grösseren Ausbeute mehr zu empfehlen, obwohl die Operation im geschlossenen Gefäss ausgeführt werden muss. Für die nachfolgenden

Versuche diente Galactonsäure, welche aus dem reinen Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff dargestellt und bis zum 50prozentigen Syrup eingedampft war.

250 g des Syrups (entsprechend 125 g Galactonsäure) werden mit 125 g Pyridin und einem Liter Wasser im Papin'schen Topf aus Kupfer zwei Stunden auf 150° erhitzt und die braune, von einem geringen Niederschlag filtrirte Flüssigkeit nach Zusatz von 125 g reinem krystallisirem Barythhydrat gekocht, bis das Pyridin verschwunden ist. Man fällt jetzt den Baryt in der Wärme genau mit Schwefelsäure, behandelt mit reiner Thierkohle, kocht dann die filtrirte gelbe Lösung zuerst mit Cadmiumcarbonat, zum Schluss mit Cadmiumhydroxyd, bis sie neutral reagirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten der grössere Theil der unveränderten Galactonsäure als schwerlösliches Cadmiumsalz aus. Um die Abscheidung des letzteren zu vervollständigen, wird das Filtrat concentrirt; nach Entfernung des in der Kälte krystallisierten Salzes ist es in der Regel nöthig, das inzwischen wieder sauer gewordene Filtrat nochmals mit Cadmiumhydroxyd zu kochen und zur möglichst vollständigen Abscheidung des galactonsauren Cadmiums 24 Stunden stehen zu lassen. Aus der Mutterlauge wird nach dem Verdünnen mit Wasser das Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs mit Bleicarbonat gekocht; versetzt man nun die heisse Flüssigkeit mit einer Lösung von reinem basisch essigsaurem Blei, so wird die Talonsäure als basisches Bleisalz gefällt. Das letztere bildet einen fast farblosen pulverigen Niederschlag, welcher leicht filtrirt und ausgewaschen werden kann. Derselbe wird schliesslich in warmem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen schwach gefärbten Syrup, welcher die Talonsäure aber immer noch gemischt mit etwas Galactonsäure enthält.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 14 pCt. der angewandten Galactonsäure. Zur völligen Reinigung der Talonsäure dient das Brucinsalz. Um dasselbe zu gewinnen, kocht man die verdünnte wässerige Lösung der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brucin 15 Minuten und verdampft zum Syrup. Letzterer beginnt in der Kälte bald zu krystallisiren. Zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers wird die Krystallmasse schliesslich mit absolutem Alkohol angerieben, filtrirt und dann in heissem Methylalkohol gelöst; aus dem Filtrat fällt das talonsaure Brucin beim Erkalten in glänzenden, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten feinen Krystallen aus. Dieselben schmelzen nicht ganz scharf zwischen 130—133° und sind in Wasser leicht löslich. Die Ausbeute an diesem reinen Salz betrug 23 pCt. der angewandten Galactonsäure; das entspricht 7 pCt. reiner Talonsäure.

Um aus dem Brucinsalz die Säure zu regeneriren, wird dasselbe in Wasser gelöst und durch einen Ueberschuss von reinem Baryumhydroxyd zersetzt. Die gefällte Base wird nach dem Erkalten filtrirt, die Mutterlauge verdampft und die zurückbleibende Baryumverbindung mit absolutem Alkohol ausgekocht. Diese Operation hat den Zweck, das noch vorhandene Brucin zu entfernen. Schliesslich wird der Rückstand wieder in Wasser gelöst und der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt. Der Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, welcher ein Gemisch von Talonsäure und ihrem Lacton ist. Dieses Präparat dreht das polarisirte Licht stark nach links; es ist in heissem Alkohol leicht löslich.

Die Salze der Talonsäure mit Calcium, Strontium, Baryum, Zink sind sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich und bleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen als gummiartige Masse zurück.

Cadmiumsalz. Im unreinen Zustande krystallisiert dasselbe sehr schwer; wird es dagegen aus der reinen Säure durch Kochen mit Cadmiumhydroxyd dargestellt, so bleibt es beim Verdunsten der Lösung sofort als farblose, vollständig krystallisierte Masse zurück. Zum Unterschied von dem galactonsauren Salz ist es selbst in kaltem Wasser recht leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alkohol zunächst als Syrup gefällt, welcher sich aber bald in ein Haufwerk von äusserst feinen, nadelförmigen Krystallen verwandelt. Ein Präparat, welches in dieser Weise dargestellt und bei 105° getrocknet war, scheint nach der Cadmiumbestimmung die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$ zu besitzen.

0.2849 g geben 0.1142 g Cadmiumsulfat.

Berechnet	Gefunden
Cd 21.3	21.5 pCt.

Leider ist die directe Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich; denn das Salz verliert zwar bei 130° an Gewicht, färbt sich aber gleichzeitig schon gelb.

Talonsäurephenylhydrazid. Auch diese Verbindung ist vom entsprechenden Derivat der Galactonsäure durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser unterschieden; in Folge dessen muss man bei ihrer Bereitung concentrirte Lösungen verwenden.

1 Theil der syrupförmigen Talonsäure, 1 Theil Phenylhydrazin und 2 Theile Wasser werden $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazid allmählich krystallinisch ab. Dasselbe wird auf der Saugpumpe filtrirt, mit Aceton gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fällt es daraus ziemlich rasch in kleinen farblosen, meist büschelförmig vereinigten Prismen, welche für die Analyse bei 105° getrocknet wurden.

0.2175 g gaben 0.1222 g Wasser und 0.3992 g Kohlensäure.

Ber. für C ₆ H ₁₁ O ₆ · N ₂ H ₂ · C ₆ H ₅	Gefunden
H 6.29	6.25 pCt.
C 50.35	50.06 »

Das Hydrazid schmilzt nicht ganz constant gegen 155° unter schwacher Gasentwicklung. Wegen der grossen Löslichkeit in Wasser ist die Verbindung für die Abscheidung der Talonsäure nicht geeignet.

Reduction der Talonsäure. Der Syrup, welcher beim Eindampfen der wässerigen Lösung von Talonsäure zurückbleibt, enthält neben der freien Säure in reichlicher Menge ihr Lacton. In Folge dessen kann man dieses Product direct reduciren und erhält so die Talose. Die Reduction, die Isolirung des Zuckers wurde in der früher öfters beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Talose bildet einen farblosen Syrup. Ihr Phenylhydrazon ist in Wasser sehr leicht löslich, wodurch sie sich von der Galactose unterscheidet.

Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht ein Osazon, welches von dem Galactosazon nicht zu unterscheiden ist. Dieses Resultat kann nicht überraschen; denn nach der Bereitungsweise steht die Talose zur Galactose im gleichen Verhältniss wie die Mannose zur Glucose und diese beiden Zucker liefern bekanntlich auch das gleiche Osazon.

Verwandlung der Talonsäure in Galactonsäure. Dieselbe vollzieht sich unter den gleichen Bedingungen, wie der umgekehrte Vorgang und liefert bezüglich der Ausbeute viel bessere Resultate.

1 g der sorgfältig gereinigten syrupförmigen Talonsäure wurde mit 5 g Wasser und 1 g Pyridin zwei Stunden auf 150° erhitzt und die Flüssigkeit dann gerade so behandelt, wie es zuvor bei der Bereitung der Talonsäure angegeben ist. Die Ausbeute an galactonsaurem Cadmium betrug 0.5 g, so dass man annehmen kann, dass wenigstens 50 pCt. der Talonsäure in die stereoisomere Verbindung übergehen.

Taloschleimsäure.

Während Galactonsäure oder Galactose beim Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure eine grosse Menge von krystallisirter Schleimsäure hinterlassen, liefert die reine Talonsäure unter denselben Bedingungen einen schwachgelben Syrup, welcher in Wasser sowie in Alkohol und Aceton leicht löslich ist. Derselbe enthält die Taloschleimsäure. Für die Bereitung der letzteren kann man auch unreine Talonsäure benutzen, da die gleichzeitig entstehende Schleimsäure sich wegen ihrer geringen Löslichkeit verhältnismässig leicht entfernen lässt.

200 g Galactonsäure wurden in der früher beschriebenen Weise mit Pyridin umgelagert und die unveränderte Galactonsäure durch das Cadmiumsalz grösstentheils entfernt. So resultirten 45 g eines hellbraunen Syrups, welcher ein Gemenge von Talonsäure und wenig Galactonsäure ist. Je 10 g von diesem Product wurden mit 50 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 in einer Platinschale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren möglichst rasch zum Syrup verdampft, dann mit etwas Wasser verdünnt und in der gleichen Weise verdampft, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen. Der Rückstand hinterlässt beim Verdünnen mit wenig kaltem Wasser etwas Schleimsäure. Das Filtrat wird mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht und schliesslich in der Wärme mit wenig Thierkohle behandelt. Aus der heiss filtrirten, hellgelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten das Kalksalz als wenig gefärbtes Krystallpulver ab: die Mutterlauge liefert nach dem Einengen im Vacuum eine zweite, aber viel geringere Krystallisation.

Zur Bereitung der freien Säure wird das fein gepulverte Salz in eine heisse Lösung von wenig überschüssiger Oxalsäure allmählich eingetragen. Umgekehrt zu verfahren ist nicht rathsam, weil das Salz beim Erhitzen mit Wasser schmilzt und dann schwer von der Oxalsäure zerlegt wird. Nachdem die überschüssige Oxalsäure mit Kalkmilch quantitativ entfernt war, wurde die Lösung der Taloschleimsäure zum Syrup verdampft; der letztere scheidet nach einigem Stehen etwas Schleimsäure ab und wird zur Entfernung derselben mit kaltem, reinem Aceton aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Acetons wurde die schon ziemlich reine Säure in der dreißigfachen Menge Wasser gelöst und abermals durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt; dasselbe schied sich nun beim Erkalten der Lösung als farbloses, krystallinisches Pulver ab, welches aus mikroskopisch kleinen, kugelförmigen Massen von wenig charakteristischer Form besteht.

Wird dieses reine Salz wieder in der früher beschriebenen Weise durch Oxalsäure zerlegt und der Ueberschuss der letzteren durch Kalkmilch entfernt, so hinterlässt die Lösung beim Verdampfen die Taloschleimsäure als farbloses Syrup, welcher nach zwölfstündigem Stehen zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zur Entfernung der Mutterlauge, welche, wie es scheint, ein Lacton der Säure enthält, wird die Masse mit reinem, kaltem Aceton verrieben, ausgelaugt und filtrirt.

Für die Analyse wurde dieses Präparat durch längeres Kochen mit viel reinem Aceton gelöst. Aus der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit schied sich die Säure in mikroskopisch feinen, farblosen, viereckigen Blättchen ab, welche bei 105° getrocknet folgende Zahlen geben:

0.1255 g gaben 0.1554 g Kohlensäure und 0.0605 g Wasser.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₈	Gefunden
C	34.3	33.8 pCt.
H	4.8	5.3 »

Die Säure schmilzt nicht ganz constant gegen 158° unter lebhafter Gasentwicklung.

Sie ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in warmem absolutem Alkohol. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung wird sie theilweise esterificirt, so dass sie aus diesem Lösungsmittel nicht umkristallisiert werden kann. In reinem warmem Aceton ist die krystallisierte Säure recht schwer löslich, während das rohe sirupförmige Product davon leicht aufgenommen wird; in Aether, Chloroform und Benzol ist sie nahezu unlöslich; sie reducirt die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen gar nicht; das polarisirte Licht dreht sie nach rechts.

Eine frischbereitete wässrige Lösung von 3.84 pCt. Gehalt und dem specifischen Gewicht 1.0172 drehte bei 20° im 1 dm-Rohr im Mittel von mehreren Ablesungen 1.15° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 29.4$. Diese Zahl ist aber nicht ganz genau, da für den Versuch leider nur eine sehr kleine Menge der reinen Substanz angewandt werden konnte. Beim Kochen der Lösung verringert sich wegen Lactonbildung das Drehungsvermögen, wie später bei der Beschreibung des Calciumsalzes noch ausführlicher gezeigt wird.

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Bleiacetat und überschüssigem Barytwasser weisse Niederschläge der betreffenden Salze. Ferner liefert ihre durch Ammoniak neutralisierte Lösung mit Silbernitrat und Cadmiumsulfat weisse Niederschläge, wird dagegen durch Kupfersulfat nicht gefällt. Das unlösliche Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Silber.

Das saure Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als farbloser Syrup.

Analysirt wurde nur das Kalksalz, dessen Bereitung oben beschrieben ist. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet enthält es noch etwas Wasser, welches aber vollständig bei 105° entweicht. Das bei der letzteren Temperatur getrocknete Salz hat dann die Zusammensetzung, C₆H₈O₈Ca.

0.2020 g Substanz gaben 0.1105 g Calciumsulfat.

0.4335 g Substanz gaben 0.1329 g Wasser und 0.4600 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
Ca	16.13	16.08 pCt.
C	29.03	28.94 »
H	3.23	3.40 »

Beim Kochen mit Wasser schmilzt dasselbe partiell zu einer zähen Masse und löst sich dabei nur in geringer Menge. In heißer stark verdünnter Essigsäure ist es etwas leichter löslich. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt und beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Da das Kalksalz sehr viel leichter zu isolieren ist, als die freie krystallisierte Säure und da es sich deshalb für die Erkennung der letzteren eignet, so wurde zur schärferen Charakterisirung desselben folgende optische Probe angestellt:

0.8 g des bei 105° getrockneten Salzes wurden in 5 ccm Salzsäure, welche aus 5 Theilen Wasser und 1 Theil rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 hergestellt war, bei 20° möglichst rasch gelöst. Die Flüssigkeit drehte ungefähr 15 Minuten nach der Auflösung im 1 Decimeterrohr 3.25° nach rechts; nach 1½ Stunden war die Drehung auf 2.35° zurückgegangen; jetzt wurde die Lösung 5 Minuten lang bis nahe zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen wieder geprüft. Die Drehung betrug dann nur noch + 1°, stieg aber im Verlauf von 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf 1.8°. Diese Schwankungen werden offenbar durch theilweise Lactonbildung hervorgerufen; sie sind aber charakteristisch für die Taloschleimsäure und können insbesondere benutzt werden, um dieselbe von der *d*-Zuckersäure und *d*-Mannozuckersäure zu unterscheiden, bei welchen die Rechtsdrehung beim Kochen der Lösung durch die Lactonbildung nicht vermindert, sondern beträchtlich vermehrt wird.

Das Phenylhydrazid der Taloschleimsäure scheidet sich beim Erwärmen der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schon nach kurzer Zeit in fast farblosen glänzenden Blättchen ab, welche zwischen 185 und 190° unter Zersetzung schmelzen und in heißem Wasser beträchtlich leichter löslich sind als das Doppelhydrazid der Schleimsäure. Analysirt wurde das Product nicht.

Verwandlung der Taloschleimsäure in Dehydroschleimsäure.

Dieselbe gelingt auf dieselbe Weise, wie bei den isomeren Säuren.

1 g syrupförmige Taloschleimsäure wurde mit 1 g concentrirter Salzsäure und 1 g rauchender Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt.

Die Menge der nach dem Erkalten des Rohres auskrystallisierten Dehydroschleimsäure betrug 0.19 g.

Verwandlung der Taloschleimsäure in Schleimsäure.

1 g der Taloschleimsäure wurde mit 2 g Pyridin und 10 g Wasser im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 140° erhitzt, dann die dunkelbraune Lösung mit überschüssigem Baryt bis zum Verschwinden des

Pyridingeruches gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, in der Hitze der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure ausgefällt und schliesslich die Lösung durch Kochen mit Thierkohle grösstentheils entfärbt. Aus dem stark concentrirten Filtrat fiel die Schleimsäure beim 12ständigen Stehen krystallinisch aus. Sie wurde aus heissem Wasser umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt, welcher gegen 213° lag, identifizirt. Die Ausbeute betrug 0.2 g. Dieses Resultat beweist besser als jede andere Reaction, dass die Taloschleimsäure mit der Schleimsäure stereoisomer ist.

Ueber die Configuration dieser Säuren habe ich mich bereits kurz geäussert¹⁾. Ich werde die Frage später ausführlicher behandeln.

Ferner bemerke ich, dass die gleichen Versuche mit der Arabonsäure und Xylonsäure in Angriff genommen sind und zu neuen Pentosäuren resp. Pentosen führen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den HHrn. Dr. Gustav Heller und Dr. Oscar Piloty für die werthvolle Hülfe, welche sie bei dieser recht mühevollen Arbeit leisteten, besten Dank zu sagen.

589. Spencer Umfreville Pickering: Die Theorie von der chemischen Residual-Affinität als Erklärung für die physikalische Natur der Lösungen.

(Eingegangen am 4. November.)

Das ungeheure Anwachsen der Arbeiten, welche in letzter Zeit ausgeführt sind und welche sich mit dem Verhalten der Lösungen beschäftigen, hat bewirkt, dass eine Menge von Thatsachen von der höchsten Wichtigkeit zu Tage gefördert worden ist, wodurch eine tiefgreifende Umgestaltung unserer Anschauungen über den Zustand, in welchem eine Substanz in Lösung existirt, notwendig geworden ist. Man hat gefunden, dass das physikalische Verhalten von schwachen Lösungen in der grossen Mehrzahl der Fälle nahezu unabhängig ist von der Natur der gelösten Substanz, und van't Hoff hat des Weiteren gezeigt, dass wir eine Erklärung für diese Unabhängigkeit erhalten und auch den Werth mehrerer physikalischer Eigenschaften berechnen können, wenn wir die gelöste Substanz als in gasförmigem Zustand befindlich betrachten und als ebenso unabhängig von jeder

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1841.