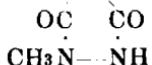


stabilen Verbindung in verdünnter wässriger Lösung solange mit Permanganatlösung versetzt, als dieselbe in der Kälte vollständig entfärbt wird. Man filtrirt vom Braunstein ab, dampft ein und versetzt mit Salzsäure. Das Oxydationsproduct scheidet sich sofort in weissen Krystallen ab, die in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 188° schmelzen. Die Verbindung besitzt die folgende Constitution:



Sie ist eine starke Säure, die Lakmus röthet und sich mit Alkali titriren lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 56.6, H 4.7, N 21.9.

Gef. " " 56.6, " 4.9, " 21.8.

Berlin, den 1. December 1896.

547. Emil Fischer und Leo Beensch: Ueber die beiden optisch isomeren Methyl-Mannoside.

[Aus dem I. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Dass die *d*-Mannose durch starke methylalkoholische Salzsäure in Methyl-Mannosid verwandelt wird, wurde vor mehreren Jahren von Einem von uns angegeben¹⁾. Hr. Alberda van Ekenstein, welcher sich bald nachher mit der Verbindung beschäftigte, erhielt dieselbe krystallisiert und hat seine Beobachtungen kürzlich veröffentlicht²⁾. Sehr viel leichter wird die Verbindung, wie unten beschrieben, nach der modifizirten Glucosid-Synthese³⁾ durch äusserst verdünnte methylalkoholische Salzsäure erhalten. Auf demselben Wege entsteht, wie vorauszusehen war, aus der *l*-Mannose das optisch isomere Mannosid. Da beide Verbindungen leicht in schönen messbaren Krystallen erhalten werden konnten, so schien sie uns besonders geeignet, die Erscheinung der Racemie in dieser Gruppe zu studiren. Wir sind dabei zu Resultaten gelangt, welche für die Auffassung der Racemie von allgemeinerem Interesse sind; denn es gelang uns, aus der inaktiven wässrigen Lösung durch Veränderung der

¹⁾ Diese Berichte 26. 2401.

²⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 15, 223—224.

³⁾ Diese Berichte 28, 1145.

Temperatur nach Belieben die beiden optisch activen Substanzen getrennt oder ihre racemische Verbindung zu isoliren.

Methyl-d-Maunosid.

50 g syrupförmige Mannose, welche aus dem Phenylhydrazone nach dem Verfahren von Herzfeld dargestellt war und welche nur ungefähr 5 g Wasser enthielt, wurden mit 500 g scharf getrocknetem acetonfreiem Methylalkohol, welchem 0.25 pCt. trockener Chlorwasserstoff zugeführt waren, übergossen, und die beim Schütteln entstandene klare Lösung im geschlossenen Gefäss 40—50 Stunden auf 90—100° erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit begann alsbald die Abscheidung des Mannosids in farblosen Nadeln. Ihre Menge betrug nach 12 Stunden 26 g, welche, aus der zehnfachen Menge heißem Alkohol von 96 pCt. umkrystallisiert, 23 g reines Product lieferten. Aus der Mutterlauge konnten nach Entfernung der Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat noch weitere 5 g von derselben Reinheit gewonnen werden. Die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen Syrup, welcher Fehling'sche Lösung ziemlich stark reducirt, und in welchem wir ebenso vergeblich wie van Ekenstein das von der Theorie vorhergesetzte isomere Maunosid gesucht haben.

Das Methyl-d-Mannosid krystallisiert sowohl aus der alkoholischen, wie aus der wässrigen Lösung ohne Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Procente: C 43.29, H 7.21.

Gef. » » 43.19, » 7.31.

Die Verbindung schmilzt bei 190—191° (corr. 193—194°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Lässt man dieselbe durch Abkühlen krystallisiren, so zeigt die feste Masse wieder denselben Schmelzpunkt. Durch das Schmelzen wird also keine Veränderung bewirkt. Das specifische Gewicht, welches im Pyknometer in Benzol bei 7° bestimmt wurde, betrug 1.473, bezogen auf Wasser von 4°.

Die specifische Drehung fanden wir übereinstimmend mit van Ekenstein bei 20° in 8 procentiger wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = + 79.2^0$

Für die Löslichkeit in Wasser von 15° fanden wir: 100 g der gesättigten Lösung, welche durch öfteres Schütteln des feingepulverten Mannosids mit einer ungenügenden Quantität Wasser im Laufe von 8 Stunden bereitet war, enthielten 23.5 g Mannosid; mithin lösen 100 g Wasser bei 15° 30.7 g.

Beim einstündigen Erwärmten mit der 20fachen Menge 5 proc. Salzsäure wurde das Maunosid fast quantitativ in den Zucker verwandelt.

Aus besonderen Gründen haben wir noch geprüft, ob die Verbindung Neigung zur Dimorphie besitzt. Die Krystalle blieben aber beim 5 stündigen Erhitzen auf 100° ganz unverändert, und ebenso

schieden sie sich aus einer wässrigen Lösung, deren Temperatur bei 20° lag, wieder ab.

Methyl-*l*-Mannosid.

Verwendet man reine syrupförmige *l*-Mannose, welche aus dem Phenylhydrazon dargestellt ist, so verläuft die Bildung des Mannosids unter den oben angegebenen Bedingungen in der gleichen Weise und mit denselben Ausbeuten.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$.

Procente: C 43.29, H 7.21.

Gef. » 43.23, » 7.33.

Die Verbindung zeigte genau denselben Schmelzpunkt wie das optisch Isomere.

Die specifische Drehung betrug in 8 proc. wässriger Lösung bei 20° $[\alpha]_D^{20} = -79.4$. Die Differenz von dem obigen Werte 79.2 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. Dieselbe Uebereinstimmung zeigte sich in der Krystallform; denn nach den Messungen, welche Hr. Tietze im hiesigen mineralogischen Institut gütigst ausgeführt hat, und welche er später selbst veröffentlichten wird, waren die Winkel und das optische Verhalten dieselben, wie bei der *d*-Verbindung.

Racemisches Methyl-Mannosid.

Wie oben schon erwähnt, lassen sich die beiden Methyl-Mannoside aus der inaktiven wässrigen Lösung, welche gleiche Quantitäten der optischen Antipoden enthält, getrennt krystallisiren. Das findet statt bei Temperaturen unter 8° . Die verschiedenen Versuche, welche alle gleiches Resultat ergaben, wurden zwischen 8° und 2° angestellt. Für die Gewinnung grösserer messbarer Krystalle sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Am Besten gelingt die Operation, wenn man die conc. wässrige Lösung im Erlenmeyer'schen Kölbchen in einem evauuirten Exsiccatore, der sich in einem gleichmässig temperirten Raume befindet, verdunsten lässt. Sie erfordert stets mehrere Tage. Unter gewöhnlichem Luftdruck pflegt bei der höchst concentrirten Lösung, wahrscheinlich durch die mechanische Wirkung von Luft oder Staubtheilchen, die Krystallisation so rasch zu verlaufen, dass die ganze Masse zum dicken Brei erstarrt. Obschon wir die Versuche nur mit kleinen Mengen (1—2 g jedes Mannosids) ausführten, gelang es uns, im Vacuum gut ausgebildete Krystalle bis zum Gewicht von 0.25 g zu gewinnen¹⁾. Dieselben wurden mechanisch getrennt und durch den Schmelzpunkt, die Bestimmung des Drehungsvermögens, sowie durch die krystallographische Untersuchung als reine *d*- resp. *l*-Verbindung charakterisiert.

¹⁾ Dieser kleine Kunstgriff ist vielleicht auch in anderen Fällen für die Gewinnung grösserer Krystalle aus sehr concentrirten Lösungen zu verwerthen.

Ganz anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn die Krystallisation bei Temperaturen über 15° erfolgt. An Stelle der schönen compacten, optisch activen Krystalle erscheinen dann vierseitige, scheinbar quadratartige Blättchen, welche ganz einheitlich aussehen. Dieselben sind ebenfalls wasserfrei. Sie schmelzen schon bei $165 - 166^{\circ}$ (corr. $166.5 - 167.5^{\circ}$), und die wieder erstarrte Masse hat den gleichen Schmelzpunkt; für die Bestimmung dienten ausgelesene einheitliche Individuen. Die Krystalle zeigten, bei 7° in Benzol bestimmt, das specifische Gewicht 1.443, mithin etwas weniger als die active Verbindung. Um die den zarten Krystallen anhaftende Luft zu entfernen, wurden dieselben im Pyknometer mit Benzol übergossen und dann ins Vacuum gebracht, wobei ein lebhaftes Sieden der Flüssigkeit erfolgt. Für eine andere Bestimmung wurden die Krystalle geschmolzen; die wieder krystallinisch erstarrte Masse hatte nur 1.404 spec. Gew. Aber es ist ungewiss, ob nicht beim Schmelzen eine geringe Zersetzung eintritt, weshalb wir diesen Werth als unsicher betrachten.

Die ungenügende Ausbildung der Krystalle machte leider Winkelmessungen unmöglich; dagegen ergab die ebenfalls von Hrn. Tietze angestellte Untersuchung im Polarisationsmikroskop mit Sicherheit, dass sie von den optisch activen Krystallen ganz verschieden sind. Die Krystalle waren auch zu klein, um sie einzeln auf ihr Drehungsvermögen zu untersuchen; aber eine Druse derselben zeigte in wässriger Lösung völlige Inaktivität. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entstanden wieder die gleichen Blättchen. Nach allen diesen Beobachtungen halten wir die Krystalle für das racemische Methyl-Mannosid.

Um dem Einwand zu begegnen, dass hier vielleicht eine dimorphe Form der optisch activen Krystalle vorliege, verweisen wir auf die oben gemachten Angaben über die Beständigkeit der letzteren in der Wärme und über ihre Entstehung in der wässrigen Lösung von 20° . Außerdem haben wir festgestellt, dass ein inniges mechanisches Gemenge von gleichen Theilen des *d*- und *l*-Mannosids bei derselben Temperatur ($165 - 166^{\circ}$) schmilzt wie die vorliegenden einheitlichen vierseitigen Blättchen. Nach alledem kann die racemische Natur der letzteren kaum zweifelhaft sein.

Die Beobachtung, dass eine racemische Verbindung aus wässriger Lösung bei höherer Temperatur unverändert und bei niederer Temperatur in den getrennten, optisch activen Formen krystallisiert, ist nicht neu. Sie wurde bei dem Natrium-Ammoniumracemat von Scacchi und Wyrouboff untersucht, welche zeigten, dass oberhalb 27° aus der wässrigen Lösung das unveränderte Racemat, dagegen unterhalb dieser Temperatur die Tartrate krystallisieren. Van't Hoff¹⁾ hat

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 165; 17, 49.

später in Gemeinschaft mit van Deventer, H. Goldschmidt und W. P. Jorissen den gleichen Vorgang zum Gegenstand einer sehr interessanten Studie gemacht. Er zeigt darin, dass der Uebergang des Racemats in die Tartrate und umgekehrt der Bildung gewisser Doppelsalze, z. B. des Astrakanits, ganz analog ist, dass er ferner auch dem Uebergang des Glaubersalzes in das wasserärmere Salz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verglichen werden kann und dass die sogenannte Umwandlungstemperatur sich dilatometrisch sehr genau ermitteln lässt. Aber in allen von Hrn. van't Hoff behandelten Fällen spielt das Krystallwasser eine wesentliche Rolle. Das Natrium-Ammonium-racemat hat mit der Formel $(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{NaNH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ einen erheblich niedrigeren Wassergehalt als die beiden Natrium-Ammoniumtartrate $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot \text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Derselbe Gegeusatz zeigt sich zwischen Astrakanit $(\text{SO}_4)_2\text{MgNa}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und den beiden Componenten, Glaubersalz und Magnesiumsulfat.

Bei dem Methyl-Mannosid liegen die Verhältnisse aber viel einfacher; denn sowohl die racemische, wie die beiden optisch activen Formen enthalten kein Krystallwasser, und der wechselseitige Uebergang beider Systeme in einander wird hier durch den einfachen Ausdruck



dargestellt. Die Umwandlungstemperatur, welche zwischen 8° und 15° liegen muss, haben wir nicht genauer festgestellt.

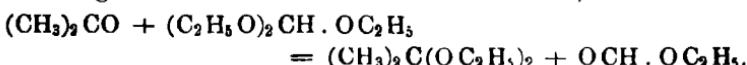
Bemerkenswerth ist, dass auch hier, wo das Krystallwasser nicht mitwirkt, das racemische System bei höherer Temperatur und deshalb wahrscheinlich unter Wärmeverbrauch entsteht. Dem würde auch die nicht unbeträchtliche Verminderung des specificischen Gewichts, welche bisher bei der Racemisirung nicht beobachtet wurde¹⁾, entsprechen.

548. L. Claisen: Ueber eine eigenthümliche Umlagerung.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 22. December.)

Vor Kurzem²⁾ theilte ich mit, dass die den Acetalen correspondirenden Orthoäther der Ketone sich leicht aus den Ketonen durch Behandlung mit Orthoameisenäther darstellen lassen, z. B.:



¹⁾ Vgl. Liebisch, Ann. d. Chem. 286, 140.

²⁾ Diese Berichte 29, 1005.