

säure darf man den Schluss ziehen, dass eine Galaktose vorlag, doch kann es nicht *d*-Galaktose sein, weil das specifische Drehungsvermögen ein sehr niedriges war. Der Schmelzpunkt des Osazons und des Hydrazons stimmen mit denjenigen für *i*-Galactose überein¹⁾. Nun gelang es bis jetzt allerdings nicht ein vollständig inactives Präparat zu erhalten; dies führt auf die Vermuthung, dass eine *i*-Galactose vorlag, welche mit einer geringen Menge von *d*-Galactose gemengt war. Mit dieser Annahme stimmt auch das Ergebniss eines Gährungsversuches überein: 0.1 g des fraglichen Präparats gaben mit Hefe 11 ccm Gas, während gewöhnliche *d*-Galactose unter gleichen Versuchsbedingungen 22 ccm Gas gab. Demnach gab meine Galactose nur halb soviel Gas, was nach den von E. Fischer²⁾ gemachten Angaben auch für die inactive Galactose gilt.

Soviel mir bekannt, ist bis jetzt inactive Galaktose als Umwandlungsproduct bei der Hydrolyse von Kohlenhydraten nicht erhalten worden.

Eine eingehendere Untersuchung der Eigenschaften des fraglichen Gummis und der neben den Glucosen entstehenden Producte habe ich mit Hrn. J. Hofmann in Angriff genommen, und hoffen wir, bald darüber Mittheilung machen zu können.

Zürich. Agriculturchemisches Laborat. von Prof. E. Schulze.

259. Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die HH. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith haben eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Kohlenhydrate bei Gegenwart von Eisen³⁾ veröffentlicht, denen zu Folge sie aus den Oxydationsproducten der Glucose mit Phenylhydrazin 10—20 pCt. Osazole und durch Destillation mit Salzsäure 3—4 pCt. Furfurol isolirten. Sie fanden, dass die Furfurol liefernden Substanzen keinen sauren Charakter besitzen, sie fanden jedoch »keinerlei Anzeichen dafür, dass dieselben Pentosen sein könnten«.

¹⁾ E. Fischer und Hertz, diese Berichte 25, 1247.

²⁾ Diese Berichte 25, 1247.

³⁾ Proc. of the Chem. soc. 194, 115. »The action of hydrogenperoxyde on Carbohydrates in the presence of iron.«

Da diese Versuche sich zum Theil mit den meinen berühren, so sehe ich mich veranlasst, die von mir bei der Oxydation der Gluconsäure erhaltenen Resultate in kurzen Zügen schon jetzt zu veröffentlichen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass auch im Pflanzen-Organismus Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm ich es, die Glucose resp. deren erstes, theoretisch mögliches Oxydationsproduct, die Gluconsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxydiren.

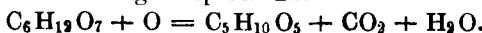
Bei Verwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm. germ. III) auf 1 Mol. gluconsaures Calcium erhielt ich binnen 4 Tagen unter Entwicklung von Kohlensäure eine dunkelgelbe, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation eine kleine Menge Ameisensäure isoliren liess. Mit Ferricyankalium vom Eisen möglichst befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine reichliche Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkristallisiren aus Benzol und Wasser eine Fraction vom Schmp. 162—163° isoliren liess, die bei der Analyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab:

0.1329 g Sbst.: 20.2 ccm N. (19.5°, 761 mm.)

$C_5H_8O_3(N.NHC_6H_5)_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.41.

In dem Bestreben, die diesem Osazon zu Grunde liegende Pentose zu gewinnen und zugleich das Verfahren so zu gestalten, dass es ein Arbeiten in grösserem Maassstabe gestatten möchte, fand ich zwei Oxydationsmethoden, die mich beide zum *d*-Arabinoseoxim führten, einerseits die Oxydation mit Brom und Bleicarbonat, andererseits diejenige mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen, das ich in Form von basischem Ferriacetat verwendete; die milde Wirkung der letzteren Methode hat zuerst Fenton¹⁾ bei der Weinsäure constatirt.

Durch eine Reihe von Versuchen stellte ich fest, dass das grösstmögliche Reductionsvermögen schon bei Verwendung von etwa $\frac{2}{3}$ Atom Sauerstoff auf 1 Mol. gluconsaures Calcium erreicht ist und erst bei Verwendung der mehrfachen theoretischen Menge eine Abnahme zeigt. So erhielt ich Lösungen, deren Reductionsvermögen auf 10 g angewendetes gluconsaures Calcium 1.8 resp. 2.8 g Traubenzucker entsprach. Und hieraus gelang es mir, mit Hülfe von Hydroxylamin einen krystallinischen Körper zu isoliren, der sich bei weiterer Untersuchung als *d*-Arabinoseoxim erwies. Die Oxydation erfolgte also, zum Theil wenigstens, der Gleichung entsprechend:



Als Zwischenproduct dürfte vielleicht eine Ketonsäure, $COOH \cdot CO \cdot (CH_2OH)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$, anzunehmen sein, auf die manche Anzeichen

¹⁾ Fenton, H. J. Horstmann, Chem. News 73, 194.

hinderten, zumal ein Product solcher Zusammensetzung bereits von W. Tiemann¹⁾ durch Oxydation der Gluconsäure mit Brom erhalten wurde.

Die Ausbeute an *d*-Arabinoseoxim betrug bis jetzt im Maximum 20 pCt. des gluconsauren Calciums; doch hoffe ich, die Ausbeute noch verbessern zu können.

Diese Versuche, welche mit einfachen Mitteln, wie sie auch den Pflanzen zur Verfügung stehen, einen Abbau der Glucose gestatten, den zuerst Wohl²⁾, allerdings auf etwas weiterem Wege, durchgeführt hat, beabsichtige ich, noch eingehender zu studiren und weiter auszudehnen.

Oxydation des gluconsauren Calciums.

30 g gluconsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Brom und 100 g Bleicarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschlämmt waren, bei gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste sich das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwunden. Das ausgeschiedene Bromblei wurde abfiltrirt, und das gelöste Brom mit Silberoxyd entfernt.

Die so erhaltene Lösung wurde im Vacuum auf ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von den dadurch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nun im Vacuum zum Syrup eingeengt, aus dem die Essigsäure mit Aether ausgewaschen wurde. Der Syrup wurde in Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6.0 g Hydroxylaminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Ueberschuss an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Vacuum vollständig eingedampft. Der Syrup wurde mit 200 ccm warmem 96-proc. Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calciumsalze grösstentheils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisierte dann das Arabinoseoxim.

Verwendet man statt Brom und Bleicarbonat als Oxydationsmittel auf 30 g gluconsaures Calcium 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1.19 pCt. Sauerstoffgehalt und 6 g der obigen, 5 pCt. Eisen enthaltenden, basischen Ferriacetatlösung, und lässt das Oxydationsgemisch 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fällt der grösste Theil des Eisens von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der Lösung nur nötig, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Ueberschuss an

¹⁾ Zeitschrift für die Zuckerindustrie des deutschen Reiches 40, 787.

²⁾ Wohl, diese Berichte 26, 720.

Wasserstoffperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geschehen ist, um die Lösung sofort in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation ca. 6 g Rohproduct.

d-Arabinoseoxim.

Das bisher unbekannte Oxim erhielt ich in Form farbloser, prismatischer, mehr oder weniger dicker Blättchen, die sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwieriger lösen.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 138—139° und zersetzen sich bei höherer Temperatur lebhaft, wobei ein deutlicher Geruch nach Blausäure auftritt.

0.1714 g Sbst.: 0.2292 g CO₂ und 0.1020 g H₂O.

0.0987 g Sbst.: 7.35 ccm N (23°, 762 mm).

C₅H₁₁O₅N. Ber. C 36.36, H 6.61, N 8.42.

Gef. » 36.48, » 6.66, » 8.48.

Das Oxim zeigt Multirotation, dreht nach links, und zwar betrug die specifische Drehung in 8-prozentiger wässriger Lösung als Endwerth:

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -13.23^\circ,$$

(c = 8.234, d₂₀ = 1.0285, l = 100 mm),

$$\alpha_D = -1.12^\circ.$$

Das Oxim giebt mit dem doppelten Gewicht Phenylhydrazin und Essigsäure in 5-prozentiger Lösung eine Stunde am Wasserbade erhitzt ein Osazon, das aus Wasser umkrystallisiert bei 159—160° schmilzt, wie dies Scheibler¹⁾ und Kiliani²⁾ u. A. für das *l*-Arabinoseosazon gefunden haben. Wird es aber erst aus Benzol, in welchem es recht schwer löslich ist, und dann aus Wasser umkrystallisiert, so schmilzt es bei 162—163°.

0.1325 g Sbst.: 19.9 ccm N (22°, 762.5 mm).

C₅H₈O₃(N.NH.C₆H₅)₂. Ber. N 17.07. Gef. N 17.07.

Des weiteren giebt das Oxim mit *p*-Bromphenylhydrazin in der Kälte ein in kugeligen Aggregaten farbloser feiner Nadeln krystallisirendes Hydrazon, das, aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bei 163° schmilzt. Dieses ist nach E. Fischer³⁾ charakteristisch für die Arabinose.

Die genannten Eigenschaften machen es zweifellos, dass hier das Oxim der *d*-Arabinose vorliegt. Ich habe dieselben weiter mit dem *l*-Arabinoseoxim verglichen, das mir Hr. Dr. Wohl gütigst zur Verfügung stellte. Letzteres krystallisiert, aus Methylalkohol vorsichtig

¹⁾ Scheibler, Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 13, 86.

²⁾ Kiliani, diese Berichte 20, 339.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 4214, und 27, 2490.

umkristallisiert, in denselben Formen und schmilzt gleichfalls bei $138 - 139^{\circ}$. Es zeigt Multirotation. Die Drehung, die in 8-procentiger Lösung anfangs $+3.85^{\circ}$ betrug, sank binnen 24 Stunden auf 1.13° und blieb dann constant. Das spec. Drehungsvermögen betrug dann:

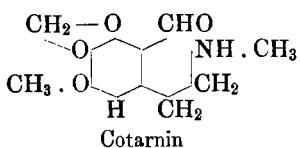
$$[a]_D^{20} = +13.31^{\circ}, \\ (c = 8.182, \quad d = 1.0283, \quad l = 100),$$

ein Werth, der mit dem für *d*-Arabinoseoxim erhaltenen ganz gut übereinstimmt.

260. E. Bandow und R. Wolffenstein: Elektrolytische Darstellung des Hydrocotarnins.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Gelegentlich der Herstellung grösserer Mengen von Hydrocotarnin erwies sich die bisherige Gewinnungsmethode, durch Reduction des Cotarnins mittels Zink und Salzsäure, als wenig ergiebig. Hierbei bildet sich nämlich das schwer lösliche Zinkchloriddoppelsalz der Base, wodurch die weitere Reductionseinwirkung des Zinks gehemmt wird. Falls man dann aber durch Erwärmen die Reaction anregen will, verschmiert ein Theil der Lösung, und die Ausbeute wird dadurch bedeutend verringert. Das einfache Verhältniss, in dem das Cotarnin zum Hydrocotarnin steht:



liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die elektrolytische Reduktionsmethode hier gute Dienste leisten würde.

Zu diesem Zwecke werden 30 g Rohcotarnin, so wie sie bei der Spaltung des Narcotins mit Braunstein und Schwefelsäure aus den Mutterlaugen der Opiansäure direct erhalten wurden, in 170 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und elektrolysiert. Die Elektroden wurden von Platinblechen gebildet, als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure. Die Stromdichte an der Kathode betrug 3.5 Ampère, die Badspannung 5.3 Volt. Diese elektrischen Grössen liessen sich übrigens in weiterem Spielraume variiren.

Die anfänglich bräunlich gefärbte, schwefelsaure Cotarninlösung wird dann mehr und mehr entfärbt, bis sie schliesslich nach circa vier