

0.2771 g Sbst.: 0.5449 g CO₂, 0.1632 g H₂O.

Ber. C 54.09, H 6.56.

Gef. » 53.61, » 6.54.

Dieser Ester, mit concentrirter Salpetersäure verseift, lieferte eine Säure von denselben Eigenschaften, wie solche für die aus Terebinsäure erhaltene β , γ -Dicarboxy-valerolactonsäure beobachtet und im Vorhergehenden beschrieben worden sind. Zur weiteren Bestätigung wurde auch diese Säure der trocknen Destillation unterworfen.

Das Destillat zeigte nach dem Umkristallisiren aus Wasser resp. nach der Destillation mit Wasserdampf alle Eigenschaften des Pyrocinchonsäureanhydrids. Der Schmelzpunkt lag bei 96° und die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1341 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.98, » 4.88.

Es entsteht also, wie hierdurch bewiesen ist, aus Terebinsäure und aus Isopropylbernsteinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe β , γ -Dicarboxyvalerolactonsäure.

Aachen, December 1899.

544. A. Wohl: Abbau der *l*-Arabinose.

[Mittheilung aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

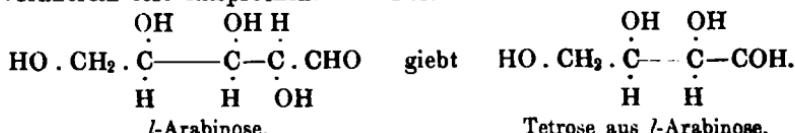
(Eingegangen am 22. December.)

Im Anschluss an den Abbau der Glucose zur *d*-Arabinose, den ich vor einer Reihe von Jahren durchgeführt hatte, wurde auch das Oxim der leichter zugänglichen *l*-Arabinose und das daraus mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende *l*-Tetraacetylarabon-säurenitril beschrieben und der weitere Abbau derselben zur Tetrose in Aussicht gestellt. In der That gelang es leicht, Tetraacetylarabon-säurenitril durch Blausäureabspaltung in wohlcharakterisierte Verbindungen der Tetrosereihe überzuführen. Aber die entsprechende Tetrose selbst konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Ich berichte über die vor längerer Zeit ausgeführten Versuche, weil inzwischen die Verbindungen dieser Reihe auch auf einem anderen Wege¹⁾ zugänglich geworden sind.

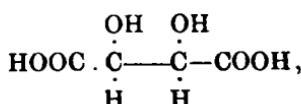
Die Reactionsfolge bei dem Abbau eines höheren Zuckers zu dem nächst niederen bedingt, dass die ursprüngliche Aldehydgruppe des Zuckers dabei verschwindet und das benachbarte Kohlenstoffatom zum Träger der neuen Aldehydgruppe wird. Dass dabei die sterische

¹⁾ O. Ruff, diese Berichte 31, 1573; 32, 550.

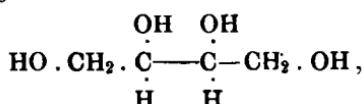
Configuration der Kohlenstoffkette im Uebrigen ungeändert bleibt, ist durch den Abbau der Glucose¹⁾ zur Arabinose und der Galactose²⁾ zur Lyxose sichergestellt. Die sterische Configuration derjenigen Tetrose, zu der man von der *l*-Arabinose aus gelangen kann, steht somit von vornherein fest entsprechend den Formeln



Die so entstehende Tetrose gehört also in die Reihe der Mesoweinsäure,



bzw. des Erythrins



mit denen sie in der sterischen Configuration übereinstimmt; der Zucker mag in Folge dessen als *l*-Erythrose bezeichnet werden, in Uebereinstimmung mit Hrn. Ruff, der im hiesigen Laboratorium mittels seines schönen Oxydationsabbauprozesses nunmehr auch den Uebergang von der *d*-Arabinose in die Tetrosereihe durchgeführt hat, den entsprechenden Zucker *d*-Erythrose nennt und darüber zu gleicher Zeit berichtet (vgl. die folgende Mittheilung).

l-Arabinosoxim.

Eine etwa normale alkoholische Hydroxylaminlösung von bekanntem Titer wird auf dem Wasserbade erwärmt und $\frac{2}{3}$ der auf Hydroxylamin berechneten Menge reiner, krystallisirter Arabinose eingetragen. Der Zucker geht schnell in Lösung und wird dabei durch Anwendung des angegebenen Hydroxylaminüberschusses sofort und quantitativ in das Oxim übergeführt. Die Hauptmenge krystallisiert bereits beim Erkalten der Lösung (84.5 pCt.), eine zweite Krystallisation erhält man durch Concentration des Filtrats (10.5 pCt.), einen kleinen Rest (1 pCt.) durch Eindampfen der Mutterlauge und Aufstreichen des krystallinischen Rückstandes auf Thon; Gesamtausbeute 96 pCt. der Theorie.

Tetraacetylarabonsäurenitril.

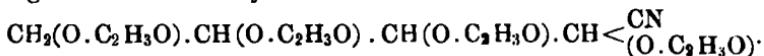
Zur Acetylierung des Oxims hat sich die folgende, von der früheren Arbeitsweise etwas abweichende Vorschrift bewährt:

¹⁾ Wohl, diese Berichte 26, 730.

²⁾ Wohl u. List, diese Berichte 30, 3101.

20 ccm Essigsäureanhydrid werden unter Zugabe von 1.5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat zum Sieden erhitzt und 4 g trocknes Arabinosoxim auf einmal eingeworfen. Unter Aufschäumen tritt die Reaction ein. Man hält die Masse noch 1 Minute im Sieden und giesst dann sofort in 120 ccm Wasser. Das Nitril scheidet sich kry stallinisch ab. Dasselbe wird abgesaugt, mit Natriumbicarbonatlösung fein zerrieben, wiederum abgesaugt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Ausbeute an Roh product, bei 100° getrocknet und zur Weiterverarbeitung genügend rein, 60 pCt. der Theorie. Zur weiteren Reinigung wird es aus heissem Wasser umkristallisiert, in welchem es sich, wie schon früher angegeben wurde, leicht löst.

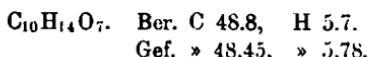
Man kann das Tetraacetylarabonsäurenitril auch als Tetrose-derivat formuliren; es erscheint dann als gemischter Blausäure-Essigester einer Triacetyl-tetrose.



Im Allgemeinen sind Ester des Aldehyde leichter verseifbar, als die der Alkohole, und so schien es möglich, dass bei geeigneter Einwirkung die Blausäure und die benachbarte Acetylgruppe zunächst allein abgespalten würden. Es gelingt auch, die Reaction zum Theil in dieser Phase festzuhalten, wenn man zur Abspaltung auf die methylalkoholische Lösung überschüssiges ungelöstes Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak als Ueberträger einwirken lässt. 5 g Acetyl-nitril werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst; zu der Lösung werden 2 Tropfen Ammoniak und das aus 10 g Silbernitrat erholtene Oxyd gegeben und bei 35° digerirt, bis die filtrirte Lösung beim Erwärmen mit Alkali und Eiseoxydul oxyd keine Blausäure-reaction mehr zeigt. Die Umsetzung ist in zwei Tagen beendet. Das Filtrat wird zur Entfernung des gelösten Silbers mit der gerade erforderlichen Menge Salzsäure (1—2 ccm Normallösung) versetzt, vom Chlorsilber abfiltrirt, mit Ammoniak neutralisiert und sofort in vacuo eingedampft. Der kristallisierte Rückstand wird durch Aufstreichen auf Thon von den ölichen Beimengungen (niederen Acetylproducten) befreit und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die so in wechselnder Ausbeute entstehende Substanz ist stickstofffrei und stellt die

l-Triacetylerythrose

dar.



Die Verbindung ist in den üblichen Solventien und in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich, reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, wird von Alkalien sehr schnell schon in der Kälte, von verdünnten Säuren beim Erhitzen unter Gelb-

bis Braun-Färbung zersetzt und zeigt schwach den charakteristisch bitteren Geschmack der acetylirten Zucker. Schmp. 134°.

Die Triacetyl-tetrose wäre vorzüglich geeignet, als Ausgangspunkt für den weiteren Abbau zu dienen, wenn sie sich glatter erhalten liesse. Aber die Geschwindigkeit der Reaction, bei der sie entsteht, und der Reaction, durch die sie weiter gespalten wird, sind wenig von einander verschieden, sodass trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute für die Weiterverarbeitung zu gering blieb.

l-Erythrosediacetamid.

31.5 g ($\frac{1}{10}$ Molekular-Gewicht) Tetraacetylarabonsäurenitril werden in 100 ccm Alkohol unter Erwärmung gelöst und nach dem Erkalten auf einmal eine Lösung von Silberoxyd (aus 20 g Silbernitrat) in 150 ccm 20-prozentigem Ammoniak zugegeben. Nach 1—2-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird von ausgeschiedenem Cyan-silber abfiltrirt, das Filtrat in vacuo vollständig eingedampft, mit ca. 50-prozentigem Alkohol ausgezogen, filtrirt und durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit. Das Filtrat wird wiederum in vacuo bei höchstens 40° zur Trockne verdampft, mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und dem halben Volumen absoluten Aethers übergossen und damit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Schütteln belassen, bis der Rückstand rein weiss geworden ist; es werden so Acetamid, essigsaurer Ammonium und Umwandlungsproducte der Tetrose ausgezogen. Die zurückbleibende Acetamidverbindung ist nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol fast rein; Ausbeute 45 pCt. der Theorie; demnach Ausbeute an Tetrosediacetamid auf angewandte Pentose 0.96 · 0.6 · 45 = 25.9 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde die Verbindung aus wenig Wasser umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

$C_3H_{11}N_2O_5$. Ber. C 43.64, H 7.27, N 12.73.

Gef. » 43.97, » 7.38, » 12.95.

Das *l*-Erythrosediacetamid schmilzt bei 210° unter Zersetzung, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol und Aether nicht löslich und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; 0.5 g zu 20 ccm gelöst, drehen 0.36 Kreisgrade, entsprechend $[\alpha]_D = -7.90$; die Substanz schmeckt, wie die früher beschriebenen Zuckeracetamidverbindungen, schwach süß.

l-Erythrose.

0.5 g Acetamidverbindung, in 0.3-fach normaler Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst, wurde in siedendem Wasserbade erwärmt und die Drehungsänderung polarimetrisch verfolgt. Die zunächst linksdrehende Flüssigkeit wurde sehr schnell rechtsdrehend. Nach viertelstündigem Erhitzen betrug die Ablesung am Saccharimeter im 200 mm-Rohr

+ 2.2, nach weiteren 15 Minuten + 2.6 unter leicht gelblicher Färbung, nach wiederum 15 Minuten 2.7 unter deutlicher Gelbfärbung. Das Drehungsmaximum für die noch nicht sichtlich zersetzte Lösung liegt also bei 2.6, entsprechend einem ungefährnen Werthe von $[\alpha]_D = + 32.7^\circ$, auf die aus der Acetamidverbindung abgespaltene *l*-Erythrose berechnet. Zu demselben Werthe für das Maximum der Drehung in farbloser Flüssigkeit gelangt man auch bei der hydrolytischen Spaltung einer Lösung von der doppelten Concentration (1 g Acetamidverbindung zu 20 ccm) und unter Anwendung von $\frac{1}{2}$ -normaler Salzsäure an Stelle der $\frac{1}{3}$ -normalen Schwefelsäure. Das spricht wohl dafür, dass die so beobachtete Drehung entsprechend den Erfahrungen bei der Spaltung des Arabinosediacetamids¹⁾ angeähnert die Drehung des reinen Zuckers darstellt; in so verdünnten Lösungen tritt ja die condensirende Wirkung der Säuren (Reversion) auch bei den empfindlichen Zuckern sehr zurück.

Die invertirte Lösung giebt, auf's Dreifache verdünnt, mit Natriumacetat und essigsaurem Phenylhydrazin beim Erwärmen auf 70 – 80° in einer Ausbeute von 20 pCt. der Theorie direct krystallisiertes *l*-Erythrosazon, das, aus Wasser und Benzol umkrystallisiert, bei 163 – 164° (corr.) schmilzt; E. Fischer fand für das racemische Tetrosazon aus Erythrit und das aus Glykolaldehyd²⁾ 166 – 168°.



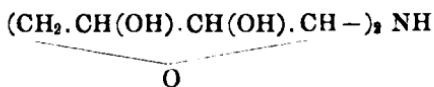
Für die weitere Verarbeitung der Zuckerlösung musste, da eine Trennung des in Alkohol leicht löslichen Zuckers vom Acetamid von vornherein aussichtslos erschien, wie in den früheren Fällen so geleitet werden, dass das abgespaltene Acetamid möglichst vollständig in essigsaurer Ammonium übergeführt wurde. Das ist der Fall, wenn 10 g Acetamidverbindung in 600 ccm Wasser gelöst unter Zusatz von 30 ccm verdünnter (sechsfach normaler) Schwefelsäure 1 Stunde zu gelindem Sieden erhitzt werden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird in vacuo unterhalb 40° bis auf etwa 50 ccm eingedampft. Dabei geht etwas mehr, als die Hälfte der gebildeten Essigsäure in das Destillat, der Rest wird durch zehnmaliges Ausschütteln des Rückstandes mit dem gleichen Volum Aether entfernt. Die Lösung wird wiederum verdünnt, mit alkalifreiem Baryhydrat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, mit einem Tropfen sehr verdünnter Essigsäure wieder angesäuert, nach Zugabe von etwas Blutkohle davon und vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und wiederum in vacuo eingedampft. Der Rückstand enthält, außer Spuren von essigsaurem Ammonium und Acetamid, nur schwefelsaures Ammonium und den abgespaltenen Zucker. Durch Aufnehmen in Alkohol, Wiedereindampfen des alkoholischen Filtrats in vacuo und Wieder-

¹⁾ Diese Berichte 26, 738.

²⁾ Diese Berichte 25, 2554.

holung dieser Operation lässt sich der Zucker von der Hauptmenge des krystallisierten Ammoniumsulfats trennen und wird so als wenig gefärbter, süß schmeckender Syrup mit allen Eigenschaften eines Zuckersyrups erhalten; es ist jedoch nicht gelungen, denselben so weiter zu reinigen bzw. zur Krystallisation zu bringen.

l-Dierythroseimid.



Bei der Darstellung der Arabinose aus ihrer Acetamidverbindung war früher die von Essigsäure befreite schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Baryhydrat versetzt worden. Der Barytüberschuss wurde dann sofort durch Kohlensäure gefällt und so eine Lösung erhalten, die ausser Zucker im Wesentlichen nur noch kohlensaures Ammonium enthielt; dies endlich liess sich durch Aufkochen der stark verdünnten Flüssigkeit entfernen. In der Tetrosereihe versagt dieser Weg, da auch die stark verdünnte, ammoniakalische Lösung beim Erwärmen unter Dunkelfärbung tiefgreifend zersetzt wird. Es wurde deshalb hier versucht, Zucker und Ammoniumcarbonat durch Eindampfen in vacuo zu trennen. In der That lässt sich die Lösung so völlig farblos concentriren, beginnt schon beim Eindampfen am Rande zu krystallisieren und hinterlässt einen festen Kuchen weisser Krystalle von sehr wenig gelbem Syrup durchtränkt. Dieser Rückstand wird mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und dem halben Volumen absoluten Aethers unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis der gelbe Syrup ganz in Lösung gegangen ist, danu abgesaugt und die Krystalle mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Die Verbindung schmeckt süß und schmilzt, durch Umkrystallisiren aus mässig warmem Wasser gereinigt, bei 155°.

Die so erhaltene Substanz ist jedoch nicht der erwartete Zucker, sondern eine stickstoffhaltige Verbindung, entstanden aus 2 Mol. *l*-Erythrose und 1 Mol. Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser, also nach dem Typus gebildet, den zuerst Lobry de Bruyn¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Mannose beobachtet hat.

C₈H₁₅O₆N. Ber. C 43.45, H 6.8, N 6.34.

Gef. » 43.55, » 6.9, » 6.51.

Die Verbindung reagiert schwach alkalisch; beim Kochen mit Wasser wird sie unter Ammoniakabspaltung langsam zersetzt, sofort von

¹⁾ Rec. d. trav. chim. 15, 81. Es wird hier angegeben, die Verbindungen entstanden unter Abspaltung von einem Mol. Wasser. Das ist jedoch, wie die zugleich angeführten Formeln und Analysen zeigen und Hr. L. de Bruyn mir privatim freundlichst bestätigte, ein Schreibfehler.

Alkalien. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Die wässrige Lösung ist stark rechtsdrehend und zeigt Birotation. 0.259 g Substanz, zu 20 ccm gelöst, drehte im 100 mm-Rohr etwa 15 Minuten nach dem Auflösen + 9.3 Saccharimetergrade, nach 1 Stunde 8.2, nach 3 Stunden 8.0, nach 24 Stunden 6.0 und nach 2 Tagen constant 1.5. Daraus ergibt sich für die Enddrehung in Kreisgraden $[\alpha]_D = + 136.3^\circ$.

Weitere Versuche, auf diesem Wege zur krystallisierten Tetrose oder ihrem Oxim zu gelangen, möchte ich mir vorbehalten.

545. Otto Ruff: *d*-Erythrose.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. December.)

Die vorliegende Arbeit ist im Wesentlichen eine Fortsetzung meiner früheren Versuche zum Abbau der Glucose¹⁾). Während ich dort nachwies, wie man durch einfache Oxydation von der *d*-Gluconsäure zur *d*-Arabinose und *d*-Arabonsäure gelangt, werde ich im Folgenden zeigen, wie man von der *d*-Arabonsäure ausgehend in derselben Weise die *d*-Erythrose und die *d*-Erythronsäure gewinnt.

Der Theorie zu Folge sind, wie bekannt, sechs isomere Aldotetrosen möglich und zwar vier active und zwei racemische Formen. Von diesen ist noch keine bekannt. In der Form ihres Osazons hat E. Fischer zwar eine *i*-Erythrose durch Oxydation des natürlichen *i*-Erythrins²⁾ und durch Condensation von Glykolaldehyd³⁾ gewonnen, aber im ersten Fall bildet sich dieses Osazon aus einem Gemisch von Aldose und Ketose, im zweiten Fall aus einem nicht näher untersuchten racemischen Zucker.

Welche der activen Tetrosen die von mir durch Abbau der *d*-Arabonsäure erhaltene nun ist, ergiebt sich einerseits aus theoretischen Betrachtungen, anknüpfend an ihre Herkunft aus *d*-Glucose, andererseits aus dem glatten Uebergang der *d*-Erythrose in *i*-Erythrit unter geeigneten Reductionsbedingungen, wie ich sie weiter unten beschreiben werde.

Der Abbau der Aldosen resp. der diesen entsprechenden Säuren durch Oxydation erfolgt so, dass das Carboxyl als Kohlensäure abgespalten und die ihm zunächst stehende Alkoholgruppe zur Aldehydgruppe oxydiert wird. Dies folgt aus dem von mir beschriebenen Uebergang (l. c.) der *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose und dessen Analogie mit dem von Wohl durchgeföhrten Abbau⁴⁾. Dementsprechend

¹⁾ Diese Berichte 31, 1573; 32, 550. ²⁾ Diese Berichte 20, 1090.

³⁾ Diese Berichte 25, 2549. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 743.