

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 krystallisirten 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 Glucose<sup>1)</sup>. 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*-Erythrits<sup>2)</sup> und durch Condensation von Glykolaldehyd<sup>3)</sup> 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, ergibt 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 oxydirt wird. Dies folgt aus dem von mir beschriebenen Uebergang (l. c.) der *d*-Gluconsäure in *d*-Arabinose und dessen Analogie mit dem von Wohl durchgeführten Abbau<sup>4)</sup>. Dementsprechend

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1573; 32, 550.

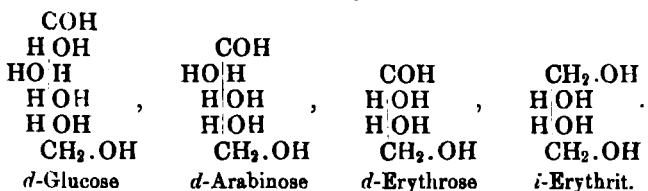
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1090.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2549.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 743.

muss die *d*-Erythrose neben der Aldehydgruppe die der primären Alkoholgruppe zugehörige Hälfte des Glucosemoleküls enthalten.

Am besten zeigen die übersichtlichen Formeln E. Fischer's diese Beziehungen und insbesondere den schrittweisen Abbau der *d*-Glucose zur *d*-Erythrose, welcher nothwendig in dem Reductionsproduct des letzten Gliedes zum *i*-Erythrit führen musste.



Man sieht hieraus, dass die *d*-Erythrose die eine der beiden zum *i*-Erythrit gehörigen activen Tetrosen ist, und ich habe, um diese Beziehung zur Geltung zu bringen, den zuerst von E. Fischer für das Oxydationsproduct aus *i*-Erythrit<sup>1)</sup> gebrauchten Namen »Erythrose« wieder benutzt; zu Folge ihrer Beziehung zur *d*-Glucose gehört sie einer *d*-Reihe an und heisst deshalb »*d*«-Erythrose, ohne Rücksicht auf ihre wirkliche Drehung des polarisirten Lichtes.

Die Bereitung des *d*-Erythrosesyrups aus den Oxydationsproducten des *d*-arabonsauren Calciums geschah in derselben Weise, wie sie mich bei der *d*-Arabinose zum Ziele geführt hatte<sup>2)</sup>; ihre Reindarstellung war mir aber erst möglich, als ich das Benzylphenylhydrazon derselben isolirt hatte und nunmehr das gemeinschaftlich mit Hrn. Ollendorf<sup>3)</sup> ausgearbeitete Verfahren der Spaltung mit Formaldehyd anwenden konnte. Ich erhielt den Zucker auch so bis jetzt zwar nicht krystallisirt, aber seinen Eigenschaften und seiner Darstellungsweise zu Folge dürfte an seiner Reinheit kaum zu zweifeln sein, um so mehr, als er sich nahezu quantitativ in das Benzylphenylhydrazon zurückverwandeln lässt. Die Reduction des Zuckers giebt, wie bereits bemerkt, nahezu quantitativ *i*-Erythrit, dessen Identität mit dem natürlichen Erythrit ich durch eingehenden Vergleich festgestellt habe. Die Oxydation mit Brom liefert die *d*-Erythronsäure, eine einbasische Trioxybuttersäure. Ihre Isolirung gelang mir zuerst nur in Form ihres Brucin- und Strychnin-Salzes, die beide recht hübsch krystallisiren und sich am ehesten zum Nachweis der Säure eignen dürften. Aus dem Brucinsalz erhielt ich später ein Calcium- und Baryum-Salz, sowie ein krystallisiertes Hydrazid und ein Lacton der Säure.

Unter den Oxydationsproducten der Fructose haben Börnstein und Herzfeld<sup>4)</sup>, sowie Herzfeld und Winter<sup>5)</sup> bereits eine Tri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1090.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 550.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 18, 3353.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3234.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 390.

oxybuttersäure aufgefunden und in Form ihres Calciumsalzes und Baryumsalzes beschrieben. Da diese Säure der Theorie zu Folge mit der *d*-Erythrönsäure identisch sein musste, während sie nach den Angaben dieser Forscher entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen sollte und auch kleine Differenzen in den Eigenschaften des an und für sich wenig charakteristischen Calciumsalzes aufwies, so habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser deren Arbeit nachgeprüft und dabei gefunden, dass die »Trioxymuttersäure« in der That mit der *d*-Erythrönsäure identisch ist.

Damit dürfte zugleich auch die Identität der von Lippmann<sup>1)</sup> in den Melassen der Zuckerfabriken aufgefundenen Trioxymuttersäure mit der *d*-Erythrönsäure wahrscheinlich gemacht sein.

Eine andere Säure, und zwar die *r*-Erythrönsäure, ist jedenfalls die von Lamparter<sup>2)</sup> und von Sell<sup>3)</sup> durch Oxydation des *i*-Erythrits mit Salpetersäure bzw. Platinmohr dargestellte sogenannte Erythroglucinsäure, und ebenso dürfte die ziemlich ungenügend beschriebene Säure Colson's<sup>4)</sup> aus Crotonylenbromid hierher gehören, während für die von Hecht und Iwig<sup>5)</sup> und von Dafert<sup>6)</sup> durch Oxydation von Mannit erhaltenen Säuren die Frage nach ihrer Zugehörigkeit sich nicht entscheiden lassen, da sie experimentell zu ungenügend untersucht sind.

Ebenso wie die *d*-Arabinose beabsichtige ich, auch die *l*- und *r*-Arabinose, sowie die *l*-Xylose abzubauen, um so die Mehrzahl der noch unbekannten Tetrosen, sammt den zugehörigen Trioxymuttersäuren, zu isoliren und von hier aus zu den activen Glycerinaldehyden zu gelangen.

#### *d*-Erythrose.

50 g arabonsaures Calcium wurden in 100 ccm Wasser gelöst, etwas abgekühlt und mit der  $1\frac{1}{2}$  Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Nach Zusatz von 8 ccm Ferriacetatlösung tritt die durch reichliche Kohlensäureentwicklung sich kundgebende Reaction ein und ist nach einigen Stunden beendet. Die klar filtrirte, leicht gelb gefärbte Lösung wird im Vacuum bei ca. 90° zum dicken Syrup eingedampft; dieser wird mit absolutem Alkohol ausgeknetet, bis er pulvrig wird, und dasselbe wird noch zweimal wiederholt, nachdem er zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst worden ist. Die alkoholischen Auszüge, welche ein 5 g Traubenzucker entsprechendes Reductionsvermögen zeigen, werden alle zusammen im Vacuum eingengt. Den hinterbleibenden Syrup löst man in 100 ccm warmem, absolutem Alkohol, entfernt durch Aufkochen noch

<sup>1)</sup> Die deutsche Zuckerindustrie 11, 523.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 134, 260.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie 1866, 12.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 104, 113.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 469.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 19, 911.

etwas gelöst gebliebenes, ameisensaures Calcium und erhält dann nach dem Verdampfen des Alkohols im Vacuum ein fast völlig farbloses und aschefreies Product, das schon ziemlich reine Erythrose ist. Es enthält noch geringe Mengen eines anderen Zuckers — wahrscheinlich einer Ketotetrose —, der bei der Oxydation der Erythrose mit Brom erhalten bleibt und danach ein Osazon liefert, welches mit dem der *d*-Erythrose identisch ist.

Die Ausbeute an Roh-Erythrose beträgt nur etwa 5 g aus 50 g arabonsaurem Calcium; doch lassen sich aus den mit Alkohol ausgekneteten Calciumsalzen durch Lösen in wenig Wasser, Absaugen und Auswaschen des auskrystallisirten Salzes, 15–20 g arabonsaures Calcium zurückgewinnen.

Um aus dieser Roh-Erythrose den reinen Zucker zu gewinnen, versuchte ich, ein Oxim, Phenylhydrazon, Glucosid oder Mercaptal darzustellen, ohne jedoch mein Ziel zu erreichen.

Mit Benzylphenylhydrazin aber erhielt ich das gut krystallisirende

#### Benzylphenylhydrazon der *d*-Erythrose.

Zur Darstellung giebt man zu der vorher mit Fehling'scher Lösung titrirten alkoholischen Zuckerlösung die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin, indem man das Reductionsvermögen der Erythrose als gleich mit demjenigen der Glucose annimmt. Die Mischung lässt man einige Stunden stehen, verdampft dann den Alkohol im Vacuum und nimmt den Rückstand mit heissem Benzol auf; es hinterbleibt dabei ein wenig brauner, aschereicher Syrup. Das Benzol versetzt man mit der Hälfte seines Volumens Ligroïn, filtrirt von den abgeschiedenen, braunen Flocken rasch ab und lässt zur Krystallisation stehen. Binnen Kurzem erscheint dann das Hydrazon in feinen, fast weissen, beiderseits scharf zugespitzten, biegsamen Nadeln, die, im Vacuum bei 60° getrocknet, bei 105.5° (corr.) schmelzen. Aus 50 g arabonsaurem Calcium erhält man so 7.5–8.0 g Benzylphenylhydrazon.

0.2051 g Sbst.: 0.5101 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O.

0.2220 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 759.5 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.84, H 6.88, N 9.31.

Gef. » 67.77, » 6.98, » 9.33.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichts ergab

$$\alpha_D = -2.78^\circ,$$

( $p = 10.318$ ,  $d = 0.8428$  in 95-procentigem Alkohol)

also specifische Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ .

Das Hydrazon ist fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leicht in heissem Benzol und absolutem Alkohol. Zum Umkrystallisiren und Waschen verwendet man am besten Benzol, dem 1/2 Vol. Ligroïn zugesetzt wird.

Um aus dem Hydrazon den Zucker zurückzugewinnen, versuchte ich zunächst die Spaltung mit Salzsäure, aber ohne Erfolg. Die Spaltung nach dem Herzfeld'schen Verfahren war stets erst nach etwa einstündigem Kochen mit Benzaldehyd vollständig und lieferte stark braun gefärbte, total veränderte Syrupe zurück. Die Spaltung mit Formaldehyd aber führte mich in befriedigender Weise zum Ziel. Zu dem Zweck wird 1 Theil Hydrazon in 2 Theilen 40-procentiger Formaldehydlösung gelöst und am Wasserbade erhitzt. Nach etwa 5 Minuten macht sich eine reichliche Abscheidung des öligen, leicht gelb gefärbten Formaldehydbenzylphenylhydrazons bemerkbar, die nach etwa 20 Minuten beendet ist. Die Lösung wird nun wiederholt ausgeäthert und in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft; den bleibenden Syrup nimmt man nochmals mit etwas Wasser auf und dampft die Lösung wieder ein. War der Formaldehyd frisch und das Hydrazon rein, so resultirt ein farbloser, in absolutem Alkohol vollständig löslicher Syrup, in welchem auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Formaldehyd mehr nachweisbar ist. Sollte noch etwas Formaldehyd in Form von Metaformaldehyd zugegen sein, so lässt sich dieser durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol und Abfiltriren des abgeschiedenen Aldehyds leicht entfernen.

Der so gereinigte und über Phosphorpentoxyd getrocknete Zucker zeigt Multitrotation. Die beobachtete Drehung betrug in wässriger Lösung im 1 dm-Rohr beobachtet 10 Minuten nach der Darstellung  $[\alpha]_D^{20} = +0.12^\circ$  und nach drei Tagen  $[\alpha]_D^{20} = -1.66^\circ$  ( $d = 1.0377$ ,  $c = 11.03$  pCt.), woraus sich die spezifische Drehung berechnet:

Anfangs  $[\alpha]_D^{20} = \text{nahe } +1^\circ$  und zu Ende  $[\alpha]_D^{20} = \text{nahe } -14.5^\circ$ .

In einer mit 1.5 pCt. Schwefelsäure versetzten, 3.35 pCt. Erythrose enthaltenden Lösung wurde diese Enddrehung schon nach einigen Stunden beobachtet, doch färbt sich eine solche Lösung rasch gelbbraun in Folge Zersetzung.

Die *d*-Erythrose reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte ziemlich langsam, dagegen schon in gelinder Hitze sehr energisch. Durch Hefe wird sie nicht vergohren.

Mit Phenylhydrazin in gewöhnlicher Weise erhitzt, liefert sie das

#### *d*-Erythrose-Osazon

zunächst als Oel, das aber nach dem Erkalten zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt; durch Auskochen mit Wasser erhält man es in Form rein gelber, biegsamer Nadeln, die am besten noch aus Benzol umkrystallisirt werden. Es schmilzt, rasch erhitzt, bei  $164^\circ$  (corr.). Bei  $165^\circ$  zersetzt es sich.

0.1129 g Sbst.: 18.1 ccm N  $15^\circ$ , 747 mm B.

$C_{16}H_{18}N_4O_8$ . Ber. N 18.79. Gef. N 18.45.

Emil Fischer<sup>1)</sup> fand für das Osazon der *r*-Erythrose den Schmp. zu 166–168° (uncorr.)

*i*-Erythrit aus *d*-Erythrose.

Zur Darstellung des *i*-Erythrits braucht man nicht von der reinen Erythrose auszugehen, sondern kann den Rohsyrup direct verwenden.

Man löst zu dem Zweck den Syrup in der zwanzigfachen Menge Wasser, kühlt die Lösung mit Eis, leitet Kohlensäure ein und setzt allmählich 3-procentiges Natriumamalgam zu, indem man durch ein gut gehendes Rührwerk für ständige Bewegung sorgt. Nach 2–3 Tagen ist das Reductionsvermögen nahezu verschwunden. Man filtrirt nun von dem ausgeschiedenen Natriumbicarbonat ab, neutralisirt die Lösung mit Schwefelsäure, dampft ein und zieht den Rückstand mit heissem, gewöhnlichem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird nochmals eingedampft und nun wird der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol aufgenommen. Hieraus krystallisirt der *i*-Erythrit nach einigen Tagen oder Wochen von selbst in grossen, wasserhellen Krystallen. Beim Reiben mit einigen fertigen Krystallen erscheint er sofort; auch durch Destillation des Syrups im Vacuum bei ca. 13 mm Druck erhält man über 210° eine rasch krystallisirende Fraction von *i*-Erythrit. Aus 5 g durch das Reductionsvermögen angezeigttem Zucker erhält man ca. 4 g *i*-Erythrit.

Derselbe schmilzt, aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt und über Phosphorpentoxyd getrocknet, bei 120° (corr.), besitzt sehr süssen Geschmack, löst sich in Wasser sehr leicht, in gewöhnlichem Alkohol schwer und in Aether garnicht und erweist sich gegen polarisirtes Licht vollkommen inactiv, sowohl mit als ohne Boraxzusatz.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in wässriger Lösung ergab für  $p = 2.786$  und  $t = 0.460^\circ$  die Zahl 115, während die Theorie 122 verlangt.

0.2278 g Subst.: 0.3277 g CO<sub>2</sub>, 0.1703 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 39.34, H 8.20.

Gef. » 39.24, » 8.30.

Aus diesen Daten folgt, dass hier ein *i*-Erythrit vorliegt. Dass er mit dem natürlichen identisch sein würde, war aus theoretischen Gründen zu erwarten. Da aber Lamy<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt des Erythrits zu 112° angiebt, während Liebermann<sup>3)</sup> 126° (uncorr.) fand, so war erst eine Neubestimmung des Schmelzpunkts nöthig. Ich habe deshalb ein von Schuchardt bezogenes Präparat aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

<sup>1)</sup> Emil Fischer, diese Berichte 20, 1090.

<sup>2)</sup> Lamy, Ann. d. Chim. (3) 35, 138.

<sup>3)</sup> Liebermann, diese Berichte 17, 873.

Der natürliche Erythrit schmolz bei  $120^{\circ}$  (corr.). Genau zu gleicher Zeit schmilzt aber auch der synthetisch erhaltene und ein Gemenge beider, sodass demnach an der Identität der beiden nicht zu zweifeln ist.

#### *d*-Erythronsäure.

Die aus 50 g arabonsaurem Calcium erhaltene Roh-Erythrose wird in 150 ccm Wasser gelöst und allmählich mit 15 g Brom versetzt. Nach 12-stündigem Stehen kocht man das Brom weg, kühlt dann sofort mit Eis ab, entfernt den Bromwasserstoff zum grössten Theil mit aufgeschlämmtm Bleicarbonat, den letzten Rest mit Silberoxyd, fällt die gelösten Stoffe mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung der Säure im Vacuum völlig ein, wobei man die Temperatur zuletzt bis auf  $60^{\circ}$  steigert. Den Rückstand nimmt man mit 50 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade und setzt nun so lange Brucin zu, bis die Reaction dauernd alkalisch bleibt. Den Ueberschuss an Brucin entfernt man nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Chloroform, dampft dann die Lösung des Brucinsalzes zum dünnen Syrup ein und setzt 100 ccm heissen, absoluten Alkohol zu. Man kühlt unter kräftigem Schütteln ab, filtrirt von der braunen, flockigen Fällung und lässt stehen. Binnen Kurzem erscheint dann das Brucinsalz in leicht gelb gefärbten, hübschen Prismen, deren Menge sich durch Aetherzusatz und Beseitigung der dadurch zuerst abgeschiedenen Flocken noch beträchtlich vermehren lässt.

Um das Salz ganz farblos zu erhalten (was für die Weiterverarbeitung jedoch nicht erforderlich ist), löst man es nochmals in Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und dampft sie am Wasserbad ein. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus wenig Wasser und der zehnfachen Menge absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte und bei ca.  $70^{\circ}$  im Vacuum getrocknete Salz ergab bei der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens

$$\alpha_D^{20} = -0.95 \text{ (d = 1.011, c = 3.99 pCt.)},$$

woraus sich für die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -23.5^{\circ}$$

berechnet, während für die Brucinsalze optisch inactiver Säuren  $[\alpha]_D$  etwa bei  $-34^{\circ}$  liegt <sup>1)</sup>. Es zersetzt sich bei ca.  $215^{\circ}$ , löst sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem Alkohol, garnicht in Chloroform, Aether, Aceton u. s. w.

0.1278 g Sbst.: 6.1 ccm N ( $25.5^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_8O_5$ . Ber. N 5.29. Gef. N 5.36.

Das Strychninsalz lässt sich in ganz derselben Weise gewinnen, krystallisirt jedoch in viel weniger deutlich ausgebildeten Formen.

<sup>1)</sup> Tykociner, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 1, 148.

Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Brucinsalzes mit Baryumhydroxyd, Entfernen des Brucins durch Ausschütteln mit Chloroform und des Baryums mit Schwefelsäure — in wässriger Lösung.

Dieselbe dreht stark links, gleichgültig, ob sie heiss oder kalt aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt wurde, während sie Herzfeld und Richter (l. c.) rechtsdrehend fanden.

Dass hier wirklich die freie Säure und nicht etwa ihr Lacton vorliegt, ergab eine Titration der aus dem Brucinsalz durch  $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure freigemachten Säure mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kalilauge, wobei Lakmus als Indicator verwendet wurde. Es wurde zur Rücktitration nahezu dieselbe Menge Kalilauge verbraucht, die vorher als Salzsäure zugesetzt worden war.

Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum sowohl, wie auf dem Wasserbade erhält man nach dem Erkalten das gut krystallisierende

#### *d*-Erythronsäure-Lacton

als harte Krystallmasse. Dasselbe lässt sich, nachdem es durch Aufstreichen auf Thon völlig trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und erscheint daraus wieder in farblosen, derb-prismatischen Formen vom Schmp.  $103^{\circ}$  (corr.).

0.1552 g Sbst.: 0.2311 g  $\text{CO}_2$ , 0.0741 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. C 40.68, H 5.08.

Gef. » 40.61, » 5.31.

Eine Bestimmung der specifischen Drehung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = -73.3^{\circ}.$$

$$(c = 8.0381, d = 1.0317, \alpha_D = -6.08^{\circ}).$$

Die Grösse dieser Drehung bleibt constant.

Durch längeres Kochen der reinen Säure mit den Carbonaten des Calciums, Baryums, Cadmiums, Zinks, Kupfers und Bleis habe ich die neutralen Salze dieser Metalle hergestellt. Da aber keines derselben weder beim Verdunsten noch beim Eindampfen der Lösung freiwillig krystallisirte, so habe ich das Calcium- und Baryum-Salz in der von Börnstein und Herzfeld (l. c.) angegebenen Weise mit absolutem Alkohol gefällt und gepulvert.

Das so dargestellte Calciumsalz wurde mit Aether gewaschen und nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft sofort analysirt.

0.1919 g Sbst.: 0.0194 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0308 g  $\text{CaO}$ .

$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  10.04, Ca 11.56.

Gef. » 10.11, » 11.46.

Es enthält also zwei Moleküle Wasser, während es nach Börnstein und Herzfeld vier Moleküle enthalten soll, von denen zwei bei längerem Liegen an der Luft weggehen; auch ist es völlig luft-



beständig und lässt sich bei 100° trocknen, ohne sich, wie diese Herren angeben, dabei zu hohlen Tröpfchen aufzublähen.

Eine Bestimmung der specifischen Drehung in wässriger Lösung ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = + 8.2^{\circ},$$

$$(c = 9.032, d = 1.045, \alpha_D = + 0.77^{\circ}).$$

Für das Baryumsalz fand ich wie die genannten Herren die Formel  $(C_4H_7O_5)_2Ba + 2 H_2O$ .

Ber. Ba 30.92. Gef. Ba 30.52.

Erhitzt man die Säure oder das Lacton mit der berechneten Menge Phenylhydrazin 1½ Stunden im Wasserbade, so erhält man das

#### *d*-Erythronsäure-Phenylhydrazid.

Am besten verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand mit heissem Essigester aus. Aus der Essigesterlösung krystallisirt, wenn dieselbe hinreichend concentrirt ist, das Hydrazid in dichten Drusen prismatischer Blättchen, die bei 128° (corr.) schmelzen.

Das Hydrazid ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol und wird am besten aus Essigester umkrystallisirt.

0.1210 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 763.5 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$ . Ber. N 12.39. Gef. N 12.40.

Seine specifische Drehung beträgt:

$$[\alpha]_D^{20} = + 17.5^{\circ},$$

$$(c = 3.458, d = 1.0091, \alpha_D = + 0.61^{\circ}).$$

#### *d*-Erythronsäure aus Fructose

(gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser).

Die Oxydation der Fructose führten wir genau in der von Börnstein und Herzfeld angegebenen Weise (l. c.) mit Quecksilberoxyd und Baryhydrat aus, entfernten dann das Baryum mit Schwefelsäure, etwas gelöstes Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und dampften die Lösung zum Syrup ein. Diesen zerrieben wir mit so viel Kieselsäure, dass ein trocknes Pulver resultirte, und extrahirten im Soxhlet-Apparat je 24 Stdn. erst mit absolutem Aether, dann mit 5 pCt. absoluten Alkohol enthaltendem Essigester und endlich mit gewöhnlichem Alkohol. Wir erreichten auf diese Weise eine bequeme und zugleich glatte Trennung der verschiedenartigen, bei der Oxydation entstandenen Producte. Die Trioxybuttersäure fand sich, neben einer anderen Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, im Essigesterauszug. Den beim Verdampfen des Essigesters bleibenden Syrup neutralisirten wir mit Calciumcarbonat und verarbeiteten die Lösung in der von den genannten Herren angegebenen Weise auf das Calciumsalz der Trioxybuttersäure. Dabei erzielten

wir aber eine sehr geringe Ausbeute; doch liess sich feststellen, dass das Salz im Drehungsvermögen dem oben beschriebenen Calciumsalze annähernd entsprach. Sicherer gelingt der Nachweis der Säure in Form ihres Brucinsalzes. Der bei der Oxydation resultirende Syrup wird in der Wärme mit Brucin versetzt, bis er dauernd alkalisch bleibt. Das überschüssige Brucin wird dann mit Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung des Brucinsalzes wird auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup verdampft, mit heissem, absolutem Alkohol ausgekocht und mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Aether versetzt. Durch Schütteln lässt sich die Lösung rasch klären und liefert, durch einige Krystalle angeregt, binnen Kurzem das Brucinsalz in wohlausgebildeten Krystallen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man es rein in den für das erythrinsaure Brucin charakteristischen Formen.

Seine specifische Drehung betrug:

$$[\alpha]_D^{20} = -23^{\circ},$$

$$(d = 1.012, c = 3.79, \alpha_D = -0.88^{\circ}),$$

während ich oben für das Brucinsalz der *d*-Erythrinsäure eine specifische Drehung von  $-23.5^{\circ}$  beobachtet hatte.

Damit ist erwiesen, dass die bei der Oxydation der Fructose sich bildende Trioxybuttersäure der HHrn. Börnstein und Herzfeld mit der *d*-Erythrinsäure identisch ist; — freilich sind die Quantitäten der gebildeten Säure relativ recht geringe, und in Anbetracht dessen ist es wohl erklärlich, dass den genannten Forschern die völlige Reindarstellung ihrer Verbindungen Schwierigkeiten gemacht hat. Daraus dürften sich die Abweichungen ihrer Angaben von den meinigen erklären.

#### 546. H. v. Pechmann: Studien über Cumarine.

##### I Ueber das Verhalten der Amidophenole gegen Acetessigester.

[Aus dem chemischen Univ.-Laboratorium zu Tübingen.]

(Eingegangen am 23. December.)

Im Jahre 1883 fanden C. Duisberg und ich<sup>1)</sup>, dass Phenole mit Acetessigester und ähnlich zusammengesetzten  $\beta$ -Ketonsäureestern zu Cumarinen condensirt werden können. Es wurde damals auch beobachtet, dass die verschiedenen Phenole bezüglich der Neigung zur Cumarinbildung sich verschieden verhalten. Am glattesten verläuft die Reaction, wenn das Phenol Hydroxyle in der Metastellung enthält, also mit Resorcin, Orcin, den Trioxybenzolen u. s. w., weniger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2119.