

205. Otto Ruff: Ueber die Oxydation der *l*-Arabonsäure und *l*-Xylonsäure.

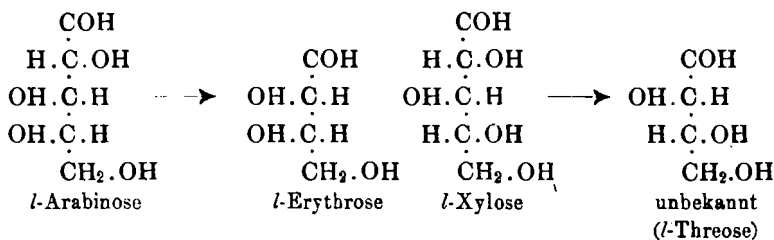
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. März 1901: vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gemeinschaftlich mit den Herren Adolf Meusser und Hugo Kohn habe ich die Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen, welche mir schon wiederholt den Abbau einbasischer Säuren der Zuckergruppe zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zuckern ermöglicht hatten¹⁾, auch auf die *l*-Arabonsäure und *l*-Xylonsäure ausgedehnt.

Unser Ziel war dabei, einerseits die *l*- und *d*-Erythronsäure zu gewinnen, um die in dieser Hinsicht nach unserer Ansicht unrichtigen Litteraturangaben richtig zu stellen, und andererseits die eine der beiden, noch nicht bekannten, activen Tetrosen zu untersuchen, wie ich das schon in einer früheren Arbeit in Aussicht gestellt habe²⁾.

Der Theorie zufolge sind 4 active Tetrosen möglich, von denen zwei sich von den entsprechenden Arabinosen und zwei von den entsprechenden Xylosen ableiten lassen und deren Zusammenhang aus der folgenden Zusammenstellung der Formeln der *l*-Reihe ohne Weiteres in die Augen fällt:



Die beiden Erythrosen sind bekannt, ebenso auch die *d*-Erythronsäure, nicht bekannt sind die *l*-Erythronsäure und die beiden Tetrosen, welche sich von den Xylosen ableiten.

Die Oxydation der *l*-Arabonsäure lieferte uns, wie vorauszusehen war, die von Wohl³⁾ beschriebene *l*-Erythrose, welche zur Reindarstellung zunächst als Benzylphenylhydrazon isolirt wurde. Dasselbe verhält sich in allen Punkten, abgesehen von der Drehungsrichtung, wie das früher von mir dargestellte Derivat der *l*-Reihe. Durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehyd erhielten wir die reine *l*-Erythrose als wasserhellen dicken Syrup. Phenylhydrazin bildet mit demselben schon in der Kälte das Osazon und durch Oxydation

¹⁾ Diese Berichte 31, 1573 [1898]; 32, 3672 [1899]; 33, 1798 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 3674 [1899]. ³⁾ Diese Berichte 32, 3666 [1899]

mit Brom erhält man die *l*-Erythronsäure, welche ebenso wie diejenige der *d*-Reihe, ein gut krystallisirendes Brucin- und Strychnin-Salz, sowie ein Phenylhydrazid und ein krystallisirtes Lacton giebt.

Um auch die Eigenschaften der inactiven Erythrose und deren Derivate kennen zu lernen, oxydirten wir in analoger Weise ein Gemenge von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium. Bei unserem Versuche, den gebildeten Zucker auch hier als Benzylphenylhydrazon zu isoliren, erhielten wir aber zu unserer Ueberraschung nicht eine racemische Verbindung der beiden Benzylphenylhydrazone, sondern jedes der beiden optischen Isomeren liess sich durch Impfen aus der Benzollösung getrennt herauskrystallisiren — eine Erscheinung, auf die ich im experimentellen Theil der Arbeit nochmals zurückkommen werde.

Zur Darstellung des Osazons und der Säure, die sich von dem inactiven Zucker ableiten, wurde deshalb ein Gemisch aus gleichen Theilen der activen Benzylphenylhydrazone verwendet; dieses wurde mit Formaldehyd gespalten, worauf der entstandene inactive Zucker in der üblichen Weise in diese Verbindungen übergeführt wurde.

Das inactive Osazon ist wahrscheinlich als racemische Verbindung zu betrachten. Es zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Componenten: 164° (corr.). Die Osazone, welche Fischer und Tafel aus dem Oxydationsproducte des Erythrits¹⁾ und dem Condensationsproducte des Glykolaldehyds²⁾ erhalten haben, schmolzen bei 167° (uncorr.). Da aber die Löslichkeitsverhältnisse und die sonstigen Eigenschaften der Osazone ziemlich übereinstimmen, so dürfte an deren Identität kaum zu zweifeln sein.

Ob bei den vereinigten Säuren Racemie vorliegt, liess sich nicht entscheiden. Das Lacton der inactiven Form krystallisirte aus einer alkoholischen Lösung in Prismen fast quantitativ heraus, der Schmelzpunkt sank gegenüber dem der activen Componenten von 103° auf 89–90°.

Die Beziehungen des natürlichen *i*-Erythrits zu den Erythronsäuren habe ich durch dessen Synthese seiner Zeit³⁾ klargestellt, und es ist deshalb nach den Erfahrungen, die bei der Oxydation anderer *i*-Alkohole gemacht worden sind, zu erwarten, dass bei richtig geleiteter Oxydation des *i*-Erythrits auch racemische Erythronsäure entstehen muss. Somit sollten die von Sell⁴⁾ und von Lamparter⁵⁾ durch Oxydation von *i*-Erythrit erhaltenen Säuren, sofern die analytischen Daten dieser Forscher richtig sind, mit der unsrigen iden-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1090 [1887].

²⁾ Diese Berichte 25, 2553 [1892].

³⁾ Diese Berichte 32, 3677 [1899].

⁴⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 12.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 134, 260.

tisch sein; dem ist aber nicht so. Die von uns dargestellte Säure krystallisirt als Lacton in derben Prismen, bildet kein schwer lösliches Calcium- und Baryum-Salz, kein schwer lösliches basisches Bleisalz und zeigte nicht das geringste Reduktionsvermögen. Daraus geht hervor, dass in den von Sell und Lamparter dargestellten Säuren — Erythroglucinsäure, Erythritsäure — zum mindesten keine reine *i*-Erythrönsäure vorliegt, sondern wir nehmen auf Grund meiner Untersuchungen über Oxyglucönsäure¹⁾ an, dass die Hauptmenge der erwähnten Säuren *i*-Erythrönsäure ist, und dass das beobachtete Reduktionsvermögen und die Bildung basischer Salze auf die Verunreinigung mit einer Ketosäure zurückzuführen sind.

Ganz Aehnliches gilt von der durch Iwig und Hecht²⁾ dargestellten Erythritsäure, welche bei der Oxydation von Mannit mit Kaliumpermanganat entsteht und ihren Entdeckern zufolge mit der von Lamparter erhaltenen Säure identisch ist.

Bei der Untersuchung der *d*- und *l*-Erythrose hatten wir infolge der schlechten Ausbeuten an Zucker (s. u.) schon sehr mit Materialschwierigkeiten zu kämpfen; aber dies war in noch viel höherem Maasse der Fall, als wir die Oxydation der *l*-Xylönsäure unternahmen. Wir konnten infolge dessen unsere Untersuchung nicht zu dem Abschluss bringen, der uns wohl erwünscht gewesen wäre, nämlich bis zur völligen Charakterisirung des gebildeten Zuckers in seinen Derivaten; doch bilden unsere Resultate immerhin eine Bestätigung der theoretisch vorausgesehenen Beziehungen und scheinen uns darum einer Mittheilung wohl werth.

Bei dem Abbau des *l*-xylönsäuren Calciums, welches wir aus der freien Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat, Eindampfen im Vacuum und Durchkneten mit Alkohol in krystallinischem Zustand erhielten, gewannen wir einen Zuckersyrup, welcher uns mit Benzylphenylhydrazin ein gut krystallisirendes Hydräzon lieferte.

Durch Reduction des Zuckers mit Natriumamalgam gelangten wir zu dem von Maquenne inzwischen, gleichfalls durch Abbau der *l*-Xylose, gewonnenen *l*-Erythrit³⁾. Nach Uebereinkunft mit Hrn. Maquenne nennen wir den neuen Zucker Threose⁴⁾ und zwar *l*-Threose, weil er von der *l*-Xylose stammt; derselbe giebt in Uebereinstimmung mit der Theorie ein Osazon, welches mit dem *d*-Erythroseosazon identisch ist; wir schliessen dies aus der Thatsache, dass ein Gemenge beider Osazone den Schmelzpunkt eines jeden derselben nicht wesentlich ändert.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2269 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 19, 471, 1561 [1886].

³⁾ Compt. rend. 130, 1402 [1900].

⁴⁾ Der Name ist nach Fischer's Vorgang einfach durch Umstellung des Wortes »Erythrose« gebildet worden.

Die entsprechende *l*-Threonsäure in krystallinischem Zustande oder als krystallisiertes Salz zu isoliren, ist uns bislang jedoch nicht geglückt.

So liegt denn das wesentliche Ergebniss dieser Untersuchung in der Erkenntniss, dass der Abbau der einbasischen Säuren der Zuckergruppe mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen durch Oxydation erheblich schlechtere Ausbeuten an dem nächst niederen Zucker liefert, indem dieser offenbar in viel höherem Maasse weiterer Oxydation anheimfällt, während entsprechend grössere Mengen des als Ausgangsmaterial dienenden Salzes unangegriffen bleiben.

Einen Einfluss des Lichtes auf die Menge des gebildeten Zuckers konnten wir nicht constatiren.

Experimentelles.

Abbau der *l*-Arabinose.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Meusser.)

Die von uns benutzte *l*-Arabinose stellten wir uns nach der Vorschrift von Kiliani¹⁾ aus Kirschgummi her. Wir erhielten aus fünf verschiedenen Qualitäten durchschnittlich 10 pCt. vom Gewicht des Gummis an Arabinose. Das *l*-arabonsaure Calcium versuchten wir zuerst nach der von Tollens empfohlenen Vorschrift darzustellen, nach welcher man vor dem Bromzusatz die berechnete Menge Calciumcarbonat zugiebt und danach das gebildete Calciumsalz mit Alkohol fällt; doch erhielten wir so nur 60 pCt. der Theorie von arabonsaurem Calcium, während Kiliani's Verfahren mit den kleinen, von mir angegebenen Abänderungen²⁾ nahezu quantitative Ausbeuten liefert.

Die Oxydation des Salzes zur *l*-Erythrose führten wir genau nach der von mir für die *d*-Erythrose gegebenen Vorschrift aus, indem wir auf jedes Molekül Arabonsäure die $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Wasserstoffsuperoxyd verwendeten³⁾. Die durch das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung angezeigte Menge gebildeten Zuckers entsprach ca. 10 pCt. des angewandten arabonsauren Calciums.

Benzylphenylhydrazon der *l*-Erythrose.

Wir erhielten es genau so, wie dasjenige der *d*-Erythrose in Form feiner, weisser, scharf zugespitzter Nadeln. Die Ausbeute betrug 14 pCt. des angewendeten arabonsauren Calciums. Das bei 60° im Vacuum getrocknete Hydrazon schmilzt bei 105° (corr.), während ich für dasjenige der *d*-Reihe 105.5° gefunden hatte.

¹⁾ Diese Berichte 19, 3029 [1886].

²⁾ Ebendasselbst 32, 2273 [1899].

³⁾ Ebendasselbst 32, 3674 [1899].

0.2212 g Subst.: 17.5 ccm N (16°, 768 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.33.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes ergab

$$\alpha_D = + 1.42^\circ$$

($p = 5.318$, $d = 0.8137$ in 95-procentigem Alkohol),

also

$$[\alpha]_D^{20} = + 32.8^\circ.$$

Für das *d*-Erythrosebenzylphenylhydrazon bestimmte ich die Drehung zu $- 32^\circ$.

d + *l*-Erythrosebenzylphenylhydrazon.

Gleiche Mengen von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium wurden zusammen wie oben oxydirt und der gebildete Zucker in der üblichen Weise isolirt; dann gaben wir die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin zu dessen alkoholischer Lösung, dampften diese im Vacuum ein und nahmen den Rückstand mit heissem Benzol auf; trotz vorsichtigem Zusatz von Ligroin liess sich aber keine Krystallisation erhalten. Als wir aber einige Krystalle des *d*-Benzylphenylhydrazons zusetzten, begann die Krystallisation sofort, und es schieden sich im Ganzen 3.5 g des *d*-Hydrazons ab, das nach dem Umkrystallisiren bei 105—106° schmolz. Aus der Mutterlauge liess sich durch Anregen mit *l*-Benzylphenylhydrazon auch dieses zum Krystallisiren bringen und wurde in annähernd derselben Quantität erhalten. Dass hier wirklich die betreffenden Hydrazone rein vorlagen, ergaben Bestimmungen der optischen Drehungsrichtung.

Löslichkeitsversuche, die wir mit *l*-Erythrosebenzylphenylhydrazon und einem innigen Gemisch gleicher Mengen *d*- und *l*-Hydrazon anstellten, ergaben folgende Werthe:

In 18 Stunden lösten sich bei 19° in 100 ccm 20-procentigem Alkohol 0.158 g *l*-Benzylphenylhydrazon und 0.329 g *d* + *l*-Benzylphenylhydrazon.

Diese Löslichkeitsverhältnisse weisen darauf hin, dass bei 19° jeder der beiden Componenten das Lösungsmittel so absättigt, als ob er allein vorhanden wäre.

Das getrennte Krystallisiren von optisch-activen Substanzen aus ihrer inactiven Lösung ist schon öfter beobachtet worden, sobald gewisse Temperaturgrenzen inne gehalten wurden. Ein bekanntes Beispiel dafür bildet das Natrium-Ammonium-Salz der Traubensäure. Eine ähnliche Beobachtung machte E. Fischer¹⁾ an dem Methylmannosid. Bei etwas höheren Temperaturen kann auch die racemische Form in beiden genannten Fällen durch Krystallisation erhalten werden. Hier scheint aber eine racemische Form nicht zu existiren; wenigstens ist es uns nicht gelungen, eine gemeinsame Krystallisation beider

¹⁾ Diese Berichte 29, 2929 [1896].

Componenten mit höherem Schmelzpunkte zu erhalten als dem, welchen eine innige Mischung gleicher Theile derselben zeigte und welcher immer tiefer lag, bei 83° (corr.), als derjenige der einzelnen activen Substanzen 104° (corr.).

l-Erythrose und *d-l*-Erythrose.

Zur Gewinnung der reinen Zucker haben wir das *l*-Benzylphenylhydrazon und ein Gemenge aus gleichen Theilen *d*- und *l*-Hydrazon mit Hülfe von Formaldehyd durch Erhitzen im Wasserbade gespalten¹⁾.

Wir erhielten farblose Syrupe, die Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen stark reducirten. Leider vermochten wir trotz aller Versuche, wie Trocknen im Vacuum über Phosphor-pentoxyd bei 40° und Abkühlen durch flüssige Luft die farblosen Syrupe nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Eine Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichts an dem scharf getrockneten Syrup der *l*-Erythrose in wässriger Lösung ergab $\alpha_D^{20} = +0.13^{\circ}$ nach 10 Minuten und $+1.13^{\circ}$ nach 3 Tagen ($p = 5.29$, $d = 1.0153$), also Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = +2.40^{\circ}$, Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = +21.5^{\circ}$. Wohl fand die spezifische Enddrehung der *l*-Erythrose, die er durch Spaltung der Acetamidverbindung bestimmte und auf Tetrose umrechnete, zu $+32.7^{\circ}$, ich fand diejenige der *d*-Erythrose zu -14.5° .

Worauf die Verschiedenheit in den beobachteten Drehungswerthen zurückzuführen ist, konnten wir nicht entscheiden, doch halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass sie bei den nach unserem Verfahren bereiteten Zuckern durch die Gegenwart geringer Mengen Formaldehyd verursacht wird — eine Ansicht, die dadurch gestützt wird, dass erst bei öfterem Eindampfen der Zuckerlösung am Wasserbad der Zucker obigen Werth annimmt, während die zuerst zu beobachtende Drehung näher bei dem von mir für die *d*-Erythrose ermittelten Werthe liegt.

l-Erythroseosazon.

Durch 24-stündiges Digeriren einer Lösung des *l*-Zuckers mit der berechneten Menge Phenylhydrazin bei 35° erhält man das Osazon in gelben Nadeln, denen noch etwas Harz anhaftet. Sie lassen sich durch Umkrystallisiren erst aus Wasser, dann aus Benzol rein erhalten und schmelzen, wenn sorgfältig getrocknet, bei 164° (corr.).

d-l-Erythroseosazon.

In gleicher Weise aus *d-l*-Erythrosesyrup dargestellt, zeigte es den gleichen Schmelzpunkt wie das vorige Osazon: 164° (corr.).

¹⁾ Diese Berichte 32, 3234 [1899].

Es löst sich sehr schwer in Wasser, ist löslich in Aether und heissem Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Da die Eigenschaften dieses Osazones denjenigen der activen Osazone so durchaus analog sind, und da wir bei den letzteren keine Drehung des polarisirten Lichtes wahrnehmen konnten, auch an Gemengen der Osazone keine erheblichen Schmelzpunktsdifferenzen constatiren konnten, so halten wir es für wahrscheinlich, dass bei der Osazonbildung der activen Erythrosen Racemisirung eintritt. Jedenfalls können die Osazone der Tetrosen nicht zu deren Charakterisirung herangezogen werden.

l-Erythronsäure.

Der aus 50 g l-arabonsaurem Calcium erhaltene Roherythrosesyrup wurde in 50 ccm Wasser gelöst und allmählich mit 15 g Brom versetzt. Nach 12 Stunden wurde das Brom weggekocht; die Flüssigkeit wurde, sobald sie beim Kochen farblos geworden war, durch Einwerfen von Eisstückchen rasch abgekühlt. Der grössere Theil des gebildeten Bromwasserstoffs wurde mit aufgeschlämmtm Bleicarbonat und der Rest mit Silberoxyd entfernt. (Da die kleinsten Mengen von Alkalien im Bleicarbonat eine Ausbeute an Erythronsäure illusorisch machen, so ist es der schwierigen Darstellung alkalifreien Bleicarbonats halber bei kleineren Mengen vortheilhafter, nur Silberoxyd zu verwenden.) Die gelösten Metalle wurden durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung der Säure im Vacuum eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde wieder in 50 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt und so lange mit Brucin versetzt, bis die Lösung dauernd alkalisch reagirte und durch schwarze Flocken getrübt war. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Brucin durch Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die Lösung des Brucinsalzes auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft. Gewöhnlich krystallisirte dieser nach einigem Stehen von selbst und konnte durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von den anhängenden Verunreinigungen getrennt werden. Vortheilhafter ist es: aber, weil gleich ein sehr reines Product erhalten wird, den Syrup mit wenig Wasser zu verdünnen und mit heissem, absolutem Alkohol zu vermischen. Der Alkoholzusatz bewirkt sofort die flockige Abscheidung anorganischer Salze. Giebt man noch wenig Thierkohle zu und schüttelt kräftig durch, so geht die Filtration sehr leicht von statten, und man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung. Die Krystallisation kann durch Anregen mit etwas Rohsalz hervorgerufen und durch öfteres Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt werden. Das Salz setzt sich in weissen, hübschen Prismen ziemlich fest an die Wandungen des Gefässes an. Versetzt man die Mutterlauge nochmals mit Aether und filtrirt von den aus-

geschiedenen Flocken sofort ab, so erzielt man eine zweite Krystallisation von sehr reinem Product.

Das bei 70° im Vacuum getrocknete Brucinsalz zersetzt sich bei 212°. Es löst sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Chloroform, Aether und Aceton.

0.1576 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_4H_8O_5$. Ber. N 5.29. Gef. N 5.20.

Die Bestimmung der Drehung des polarisirten Lichtes ergab:

$$\alpha_D^{20} = -28.3^\circ \quad (p = 8.99; d = 1.028) \text{ und}$$

$$\alpha_D^{20} = -11.5^\circ \quad (p = 4.07; d = 1.001),$$

also

$$1) [\alpha]_D^{20} = -30.7^\circ \text{ und } 2) [\alpha]_D^{20} = -28.4^\circ.$$

Für die Brucinsalze optisch inactiver Säuren ist $[\alpha]_D^{20} = -34^\circ$).

Für das Salz der *d*-Erythronsäure fand ich früher $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$.

l-Erythronsäure-lacton.

Die freie Säure erhält man in Lösung durch Zerlegen des Brucinsalzes mit Barythydrat, Entfernen des Brucins mit Chloroform und des Baryums mit Schwefelsäure. Sie dreht stark rechts.

Beim Eindampfen dieser Lösung im Vacuum sowohl als auch auf dem Wasserbade verbleibt ein Syrup, der nach dem Erkalten zu einer harten Krystallmasse erstarrt.

Sie wurde auf Thon gestrichen und nach völligem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Lacton erschien dann wieder in farblosen derben Prismen vom Schmp. 104° (corr.).

Die Drehung des polarisirten Lichtes in wässriger Lösung betrug

$$\alpha_D^{20} = +2.01^\circ \quad (p = 2.78; d = 1.0098),$$

also

$$[\alpha]_D^{20} = +71.74^\circ$$

und blieb constant. Für das optische Isomere hatte ich

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

bestimmt.

l-Erythronsäure-phenylhydrazid,

entsteht beim Erhitzen der Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nach 1½ Stunden. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Essigester ausgezogen. Daraus krystallisirt das Hydrazid in Drusen farbloser, länglicher Blättchen vom Schmp. 127° (corr.).

1) Tykociner, Rec. d. trav. chim. Pays-Bas 1, 148.

d-l-Erythronsäurelacton.

Genau gleiche Mengen *d*- und *l*-Lacton wurden vereinigt und in wenig absolutem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Essigester krystallisirte das Lacton nach dem Umschütteln in Prismen fast quantitativ heraus. Es schmolz bei 89–90° (corr.).

Wir müssen es unentschieden lassen, ob hier ein Gemisch oder Racemie vorliegt, da uns zu dieser Untersuchung nicht hinreichend Material zur Verfügung stand.

Abbau der *l*-Xylose (gemeinschaftlich mit Hrn. Kohn).

Die nöthige Xylose bereiteten wir nach den Angaben von Schulze und Tollens aus Weizenstroh¹⁾, ohne jedoch den Zucker zu isoliren. Wir oxydirten die durch Hydrolyse des vorher macerirten Häcksels erhaltene und mit Fehling'scher Lösung titrirte Zuckerlösung mit überschüssigem Brom, neutralisirten den entstandenen Bromwasserstoff und die *l*-Xylonsäure durch Kochen mit Cadmiumcarbonat und dampften das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis das von Bertrand beschriebene Salz $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + H_2O$ auskrystallisirte, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde.

Dieses Salz diente uns als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, indem wir es durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Behandeln mit Bleicarbonat und Silberoxyd und Kochen mit Calciumcarbonat in *l*-xylonsaures Calcium überführten und dessen Lösung direct zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxydlösung in Gegenwart von Ferriacetat verwendeten.

Wir gebrauchten zur Oxydation auf 1 Mol. Xylonsäure so viel Wasserstoffsuperoxydlösung als $1\frac{1}{4}$ Mol. activem Sauerstoff entsprach und führten die Reaction bei 0° aus, arbeiteten aber im Uebrigen zur Herstellung der Roh-Threose genau so, wie ich das seiner Zeit für die *d*-Erythrose angegeben habe (l. c.).

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 12 pCt. der in Arbeit genommenen Xylose.

l-Threosebenzylphenylhydrazon.

Zu der alkoholischen Rohzuckerlösung wurde die berechnete Menge Benzylphenylhydrazin gesetzt, worauf sich nach 10 Minuten langem Stehen eine geringe Menge eines gelben Körpers abschied, der nach seinen Eigenschaften und seinem Schmp. (197°) als das Benzylphenylosazon des Glyoxals anzusehen ist. Dieses wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit im Vacuum bei 90° eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht und bis zur bleibenden Trübung mit Ligroïn versetzt; nach einigen Tagen wurde von der aus-

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 40.

geschiedenen harzigen Masse abfiltrirt, und nun begann nach einigen Wochen die Krystallisation des gesuchten Hydrazons, die sehr langsam fortschritt. Die Ausbeute aus 30 g Cadmiumsalz betrug stets nur Bruchtheile eines Gramms. Dasselbe schmolz, über Phosphorpentoxyd bei 60° im Vacuum getrocknet und zweimal aus Benzol umkrystallisirt, bei 194,5° (corr.).

0.0772 g Subst.: 6.1 ccm N (19°, 757.5 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O_3$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.11.

Osazon aus *l*-Threose.

Zur Gewinnung des Osazons wurde eine wässrige Lösung des Rohzuckers mit 3 Mol. Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Nach 5-stündigem Stehen bei 15° schieden sich geringe Mengen eines Körpers aus, der bei 164° schmolz und sich als das gesuchte Osazon herausstellte. Von diesem wurde abfiltrirt; das Filtrat wurde bei 30° 40 Stunden stehen gelassen, wobei sich in reichlicher Menge eine voluminöse harzige Masse bildete; dieselbe wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Wir erhielten so ein noch ziemlich unreines Osazon (ca. 40 pCt. des angewendeten Zuckers), welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol scharf bei 162° (corr.) schmolz, während ich für das Osazon der *d*-Erythrose, welches mit diesem der Theorie zufolge identisch sein musste, 164° (corr.) gefunden hatte. Der Schmelzpunkt wurde durch Vermischen beider Osazone nicht wesentlich verändert, sodass wir nicht anstehen, dieselben für identisch zu halten. Beim Aufbewahren ändert sich der Schmelzpunkt dieser Osazone sehr rasch; dieselben müssen deshalb sofort nach der Bereitung zur Bestimmung des Schmelzpunkts verwendet werden.

0.0882 g Subst.: 14.1 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.52.

Reduction der *l*-Threose zum *l*-Erythrit.

Die Reduction des Zuckers wurde in derselben Weise mit Natriumamalgam durchgeführt, wie ich dies bei der Darstellung des *d*-Erythrits aus der *d*-Erythrose beschrieben habe¹⁾.

Da der gebildete *l*-Erythrit aus der absolut alkoholischen Lösung ohne Weiteres nicht krystallisirte, wurde dieselbe nach der Vorschrift von E. Fischer für die Darstellung des *i*-Benzalerythrits²⁾ kalt mit Salzsäure gesättigt und dann mit etwas überschüssigem Benzaldehyd geschüttelt. Dabei bildete sich sofort das weisse Acetal, dessen Ausbeute aus 3 g Zucker 2.3 g betrug. Dasselbe schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 204—205°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3677 [1899].

²⁾ Ebendasselbst 27, 1535 [1894].

0.1786 g Sbst.: 0.0989 g H₂O, 0.4685 g CO₂.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.44, H 6.09.

Gef. » 71.55, » 6.19.

Die Isolirung dieser Benzalverbindung, sowie deren Verseifung zum *l*-Erythrit hat während unserer Untersuchung bereits Maquenne¹⁾ veröffentlicht. Wir können uns deshalb darauf beschränken, die Richtigkeit von dessen Angaben bezüglich dieser Verbindungen völlig zu bestätigen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Kohn habe ich auch den Abbau der Rhamnose mit Erfolg unternommen, und hoffe, binnen kurzem die Resultate unserer Bemühungen hier mittheilen zu können.

206. Herrmann Itzig: Ueber die Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die specifische Drehung von weinsäuren Salzen.

[Aus dem Laboratorium der Academie Münster i/W.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. April von Hrn. H. Itzig.)

Auf den ausserordentlichen drehungssteigernden Einfluss, den Lösungen von Molybdaten und Wolframaten auf Weinsäure ausüben, hat zuerst Gernez²⁾ in einer Reihe von Abhandlungen hingewiesen. Er stellte fest, dass bei Zusatz eines dieser Salze die spec. Drehung der Weinsäure bis zu einem Maximalpunkt stieg, um bei stärkerem Salzzusatz zu fallen. Derartige Maxima zeigten sich bei einfachen molekularen Verhältnissen. Ein Maximum der Drehung trat immer dann ein, wie später Rosenheim und Itzig³⁾ gezeigt haben, wenn auf ein zweiwerthiges Weinsäureion zwei einwerthige Alkaliionen in Lösung vorhanden waren. Ganz allgemein zeigte sich, dass saure Salze von bedeutend stärkerer Wirkung waren als neutrale, und zwar übereinstimmend bei den Molybdaten und Wolframaten.

In der vorliegenden Arbeit ist das Verhalten saurer und neutraler Tartrate hinsichtlich der Steigerung der spec. Drehung, die bei Zusatz der erwähnten Salzlösungen eintritt, untersucht worden.

Es wurde bei allen Versuchen in folgender Weise gearbeitet. Bestimmte Mengen der zu untersuchenden Tartratlösungen von bekanntem Gehalt wurden mit steigenden Mengen der betreffenden

¹⁾ Compt. Rend. 130, 1402 [1900].

²⁾ Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108.

³⁾ Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].