

zukommt, löst man das hydroxylaminsulfosaure Natrium in kaltem Wasser, setzt etwas Natronlauge hinzu und oxydirt durch Zugabe von Ferrieyankalium, bis die grüne Farbe eben verschwindet. Aus der rothen Lösung fällt je nach der Concentration ein gelbrother bis rother Niederschlag, das nitrosoanthrachinonsulfosaure Natrium, aus. Zur Reinigung kann das Salz aus einer reichlichen Menge mässig heissen Wassers krystallisirt werden. Da sich das Nitrosoproduct beim Kochen mit Wasser unter Dunkelfärbung zersetzt, thut man gut, möglichst rasch zu arbeiten, in eine concentrirte Kochsalzlösung zu filtriren und sofort abzukühlen. Man erhält so gelbe bis gelbrothe, äusserst feine, glänzende Blättchen, die ohne Salzzusatz kaum filtrirbar sind. Da das Nitrosoderivat in Wasser schwer löslich ist, kann man nachträglich auswaschen, bis sich keine Chlorreaction mehr zeigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Natriumsalzes ergab:

0.1295 g Sbst.: 0.0272 g Na_2SO_4 . — 0.2230 g Sbst.: 8.5 cem N (17°, 725 mm). — 0.2218 g Sbst.: 0.3992 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6\text{NSNa}$. Ber. C 49.55, H 1.77, N 4.13, Na 6.78.

Gef. » 49.08, » 2.10, » 4.20, » 6.80.

Das Salz zeigt die Nitrosoreaction; bei der Reduction mit Traubenzucker und Natronlauge färbt es sich wiederum grün unter Regenerirung des Hydroxylaminderivates, um bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels in die Aminosäure überzugehen.

Analog verhalten sich die übrigen, seither bekannt gewordenen Hydroxylamidoanthrachinone. So stellt z. B. das durch Oxydation aus Dihydroxylamidoanthrachinon entstehende Product ein dunkelrothes Pulver dar, welches bei der Reduction mit Traubenzucker und Natronlauge zunächst wieder die blaue Lösung giebt, um schliesslich rothes Diamidoanthrachinon abzuscheiden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

96. K. Katsuyama: Ueber die Bildung von Milchsäure aus Pentosen durch Einwirkung von Aetzkali.

[Aus dem medicinisch-chemischen Institut der Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 1. Februar 1902; mitgetheilt i. d. Sitzg. von Hrn. C. Neuberg.)

Dass die Einwirkung von Aetzkalkalien auf die Hexosen und Hexobiosen zur Entstehung von Milchsäure führt, ist schon durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt. Hingegen liegt meines Wissens über den Einfluss der Aetzkalkalien auf Pentosen bis jetzt nur eine

Mittheilung von Araki¹⁾ vor. Araki erhitzte 4,422 g Arabinose mit 4.5 cem Natronlauge von 1.27 spec. Gew. und 4.5 cem Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade und fand dabei, dass Arabinose sich unter Bildung von Ameisensäure und Milchsäure zersetzt.

Ein einziger Versuch Araki's reicht allein nicht aus, Aufschluss über die Einwirkung von Aetzalkalien auf die Arabinose zu erhalten; es bedarf einer sorgfältigen Nachprüfung. Da Xylose eine ganz andere Configuration hat als *l*-Arabinose, und da neuere Untersuchungen Sal-kowski's²⁾ ergeben haben, dass bei der Fäulnissgährung der *l*-Arabinose Aethylalkohol in reichlicher Menge entsteht, während unter den Fäulnissproducten der Xylose keine Spur von demselben nachzuweisen ist, so war es von Interesse, das Verhalten der Xylose gegen Aetzalkalien zu untersuchen. Aus diesem Grund habe ich folgende Untersuchungen ausgeführt.

I. *l*-Arabinose.

Für die Untersuchung diente ein von Bender und Hobein in München bezogenes Präparat, welches in hübschen Prismen krystallirte, starke Rechtsdrehung zeigte, beim Sieden mit Salzsäure und Phloroglucin eine kirschrothe Reaction gab und beim Erhitzen mit essigsäurem Phenylhydrazin ein bei 158° schmelzendes Osazon lieferte.

Ein Theil Arabinose wird in 1 Theil Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1 Theil Kali in 1 Theil Wasser vermischt. Die Mischung wird in einem Kolben am Rückflusskühler so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit die Trommer'sche Probe nicht mehr giebt. Nach dem Erkalten versetzt man die bräunliche Reactionsmischung mit der zur Neutralisation der verwendeten Kalilauge gerade hinreichenden Quantität verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende braune Syrup wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade eingedampft, um flüchtige Fettsäuren zu vertreiben. Der von flüchtigen Fettsäuren befreite Rückstand wird wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Von den klar abgegossenen Aetherauszügen wird der Aether abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Zinkoxyd versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, heiss filtrirt und dann mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Die gesammten Filtrate werden auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft und unter Zusatz von Alkohol zur Krystallisation stehen gelassen.

Nach dem geschilderten Verfahren habe ich dargestellt:

3.3543 g Zinksalz aus 10 g Arabinose.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 463.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 30, 478.

Die Analysen des durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigten Zinksalzes ergaben folgende Werthe:

0.2010 g Sbst. verloren bei 115°: 0.0368 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 0.0402 g H₂O.

(C₃H₅O₃)₂Zn + 3 H₂O. Ber. H₂O 18.18. Gef. H₂O 18.30, 18.37.

0.1642 g wasserfreier Sbst.: 0.0550 g ZnO. — 0.1786 g wasserfreier Sbst.: 0.1946 g CO₂, 0.0690 g H₂O. — 0.1805 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

(C₃H₅O₃)₂Zn. Ber. C 29.62, H 4.11, Zn 26.74.

Gef. » 29.67, 29.58, » 4.25, 4.48, » 26.85.

Ebenso wie die analytischen Daten, lassen es die Krystallform und das Löslichkeitsverhältniss des Zinksalzes zweifellos erscheinen, dass die Säure, welche bei der Zersetzung der Arabinose durch Aetzkali entsteht, identisch mit Gährungsmilchsäure ist. Somit ist die Angabe von Araki völlig bestätigt worden.

II. Xylose.

Das von Bender und Hobein in München bezogene Präparat zeigte geringe Rechtsdrehung und lieferte beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Osazon, welches bei 160° schmolz. Das Präparat gab auch alle Reactionen der Pentosen: beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol in grosser Menge und beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure rothe Färbung.

Ich habe Xylose genau nach dem bezüglich der Arabinose beschriebenen Verfahren behandelt. Es wurden erhalten:

1.1180 g Zinksalz aus 5 g Xylose.

4.0000 » » » 10 » »

Das Zinksalz wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zur Analyse verwendet.

0.2129 g Sbst. verloren bei 115°: 0.0395 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 0.0393 g H₂O.

(C₃H₅O₃)₂Zn + 3 H₂O. Ber. H₂O 18.18. Gef. H₂O 18.54, 18.17.

0.1734 g wasserfreier Sbst.: 0.0580 g ZnO. — 0.1769 g Sbst.: 0.0584 g ZnO. — 0.2341 g wasserfreier Sbst.: 0.2521 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 0.1991 g CO₂, 0.0681 g H₂O.

(C₃H₅O₃)₂Zn. Ber. C 29.62, H 4.11, Zn 26.74.

Gef. » 29.34, 29.55, » 4.18, 4.02, » 26.88, 26.43.

Aus den oben angeführten Analysen geht hervor, dass das von mir dargestellte Zinksalz reines gährungsmilchsaures Zink ist. Es ist mit Sicherheit erwiesen, dass bei der Behandlung der Xylose mit Aetzkali Gährungsmilchsäure entsteht.

Kyoto, den 26. December 1901.