

344. B. Tollens: Ueber das Verhalten der Stärke bei der Hydrolyse mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure¹⁾.

(Eingegangen am 7. Juni 1906.)

1. Uebersicht

Bei der Untersuchung, welche Dr. Ulander und ich²⁾ über die Kohlenhydrate der Flechten ausgeführt haben, waren wir genöthigt, zu der hydrolytischen Zersetzung der Renthierflechte (*Cladonia*) und einiger anderer Flechten das Material mit 6—7-procentiger Schwefelsäure 10—12 Stunden lang zu erhitzen, während das »isländische Moos« (*Cetraria*) und einige andere Flechten schon bei 5—6-stündigem Erhitzen mit 5—6-procentiger Schwefelsäure befriedigende Hydrolyse zeigten.

Die erstgenannten Flechten haben, neben weniger *d*-Glucose, viel *d*-Mannose und *d*-Galactose geliefert, während die *Cetraria*-Gruppe hauptsächlich *d*-Glucose und wenig anderer Glykosen gegeben hat. Es lag nun der Gedanke nahe, dass die Verschiedenheit der Producte der Hydrolyse nicht nur durch die Unterschiede der Ausgangsmaterialien, sondern ganz oder theilweise durch die verschiedene Art der Hydrolyse bewirkt sei, indem die bei der *Cladonia*-Gruppe erforderlich gewesene energischere Hydrolyse mit stärkerer Säure und vermehrter Zeit die vielleicht zuerst entstehende *d*-Glucose in Mannose und Galactose umgewandelt hätte.

Zwar war dies unwahrscheinlich, denn derartige Umwandlungen von Glykosen in andere hatten freilich Lobry de Bruyn und van Ekenstein³⁾ bei der Einwirkung von Alkalien auf die Glykosen beschrieben, aber über die Umwandlung von Glykosen in andere bei Einwirkung von Säuren war bis vor kurzem wenig bekannt; auch habe ich bei im hiesigen Laboratorium von den HHrn. Goodwin und W. Mayer angestellten Versuchen, *d*-Glucose durch Erwärmen mit Salzsäure in Mannose u. s. w. umzuwandeln, kein greifbares Resultat gesehen, obgleich die bei derartigen Operationen erhaltenen Flüssigkeiten die Seliwanoff'sche rothe Reaction mit Resorcin und Salzsäure lebhaft zeigten, also Fructose oder Zersetzungsproducte derselben wie Oxymethylfurool zu enthalten schienen.

Die Mittheilungen von Tanret, Rosin und besonders die von Ost³⁾ beschriebene Gewinnung erheblicher Mengen reiner Fructose

¹⁾ Auszug aus einer ausführlicheren, in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie erscheinenden Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 39, 401 [1906]. ³⁾ Diese Berichte 28, 3078 [1895].

³⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1905, 1170.

aus lange Zeit mit kalter, starker Schwefelsäure (2 Vol. Wasser, 1 Vol. conc. Schwefelsäure) digerirter Glucose machten die Prüfung der Frage, ob bei der von Ulander und mir ausgeführten energischen Hydrolyse der Renthierflechten-Gruppe derartige Umwandlungen von Glucose in andere Glykosen stattgefunden haben, neuerdings sehr nothwendig¹⁾.

Ich habe deshalb ein Material, welches nach bisheriger Annahme bei der Hydrolyse mit schwacher Säure nur Glucose liefert, d. h. Kartoffelstärke, mit ziemlich starker Schwefelsäure lange Zeit hydrolisirt und die entstandene Flüssigkeit auf die darin enthaltenen Glykosen untersucht.

2. Experimentelles.

320 g mit etwas Wasser vermischte Kartoffelstärke wurden in ein Gemenge von 2000 g Wasser und 160 g conc. reiner Schwefelsäure gerührt, allmählich erhitzt, bis die zuerst dick gewordene Masse wieder dünn geworden war und dann in einem in kochendem Wasserbade stehenden Porzellan-topf 10 Stunden lang erhitzt, worauf die Flüssigkeit braungelb geworden war und nach Furfurol roch. Die nach der Sättigung mit Calciumcarbonat und dem Abpressen des Gypses zum Syrup concentrirte Flüssigkeit wurde mit Alkohol vermischt, welcher viel Gummi abschied, in dem sich allmählich Krystalle von Magnesiumsalzen (aus dem im kohlensauren Calcium enthaltenen Magnesiumcarbonat) abschieden, und welches sich nachher durch weitere Ausscheidungen verdickte (Gummi I). Aus der abgegossenen, vom Alkohol durch Abdestilliren befreiten und noch etwas concentrirten Lösung wurde durch starken Alkohol ein Gummi II, welcher ebenfalls allmählich krystallinisch wurde, abgeschieden, und die abgegossene und verdunstete Flüssigkeit wurde zum Krystallisiren gestellt (III).

Der nach längerer Zeit vom Gummi I abgesogene Syrup vom spec. Gewicht 1.3224 drehte nach der Klärung mit Bleiessig nach rechts, und die spec. Drehung ergab sich bei Annahme von 60 pCt. Zucker in dem Syrup (was wahrscheinlich viel zu hoch ist) zu ca. $+34^{\circ}$. Mit Resorcin und Salzsäure treten Röthung und die Spectralreaction der Fructose und ihrer Zersetzungsproducte ein.

Die krystallinisch gewordenen Massen II und III wurden mit schwachem Alkohol zerrührt und durch Absaugen von Syrup befreit. Die so erhaltenen Zucker 2 und 3 wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit Blutkohle völlig weiss und rein und betrugen je gegen 30 g.

Sie zeigten $[\alpha]_D = +52.7^{\circ}$ und 52.6° und waren folglich reine d-Glucose.

Die Gewinnung von 60 g ganz reiner Glucose aus 320 g Stärke ist scheinbar eine geringe Ausbeute, doch ist sie in Wahrheit eine beträchtliche und ein Beweis, dass sehr viel Glucose noch

¹⁾ Diese Berichte 39, 40S [1906], Anmerkung.

unzersetzt vorhanden war, denn die entstandenen Nebenproducte haben noch sehr viel Glucose am Krystallisiren gehindert, und weitere Verluste sind beim Umkrystallisiren der Roh-Glucose entstanden.

Um dies zu beweisen und um auf andere Glykosen zu prüfen, habe ich die von den aus den erstarrten Massen II und III abgesogenen Mutterlaugen untersucht. Dass viel *d*-Glucose in diesen noch vorhanden war, hat eine Prüfung durch Oxydation mit Salpetersäure bewiesen; denn ich erhielt, als ich vorher zum Gummi concentrirte Syrupe von den Massen II und III auf die von Sohst, Gans und Tollens¹⁾ beschriebene Weise oxydirte, beträchtliche Mengen zuckersaures Kalium, und aus diesem zuckersaures Silber.

Ber. Ag 50.92. Gef. Ag 50.59.

Diese Proben, bei welchen ich zugleich den geringen, beim Auflösen der mit Salpetersäure abgedampften Syrupe in Wasser bleibenden Rückstand untersuchte, geben auch den Beweis, dass Galactose nicht in bemerkbarer Menge in den Mutterlaugen der *d*-Glucose vorhanden gewesen ist, denn die Absätze erwiesen sich als oxalsaures Magnesium und enthielten keine Spur Schleimsäure.

Zu Reactionen auf Mannose benutzte ich andere Portionen der obigen beiden Syrupe, indem ich sie in der Kälte mit Phenylhydrazin und, als sich nur wenig dunkle Substanz abschied, Essigsäure vermischte. Die sich bildenden Absätze waren wenig einladend. Als andere Portionen in dem von E. Fischer gegebenen Verhältniss mit Wasser, Phenylhydrazin-Chlorhydrat und Natriumacetat erwärmt worden, bildeten sich zuerst geringe gelbe Abscheidungen, welche abgesogen wurden, und nach 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. waren die Flüssigkeiten ganz mit Osazon erfüllt. Am folgenden Tage wurden die Gläser wieder im Wasserbade erwärmt und die Osazone heiss abgesogen, worauf die Filtrate beim Erkalten noch etwas abschieden. Die Hauptmengen der Osazone (1.2 und 1.7 g) schmolzen bei 195° und bei 199—200°, und nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Wasser, Alkohol und etwas Pyridin bei 205—206°; sie zeigten also den Schmelzpunkt des Glykosazons. Die beiden anderen kleinen Fractionen zeigten um einige Grade niedriger liegende Schmelzpunkte.

Aus diesem Versuche kann man schliessen, dass Mannose höchstens in sehr kleinen Mengen vorhanden gewesen ist, denn ihr Hydrazon wäre sonst, wie es bei den Hydrolyisationsproducten der Flechten stets der Fall gewesen ist, in beträchtlicher Menge und

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 1; 249, 215; s. a. Tollens, Kurzes Handbuch d. Kohlehydrate, Bd. 2, S. 52.

in leicht rein gewinnbarer Form gewonnen worden. Spuren Mannose können jedoch vorhanden gewesen sein, und auch Ost konnte beim Umwandeln von Glucose in Fructose die Mannose höchstens in Spuren nachweisen.

Das Glykosazon kann demzufolge höchstens spurenweise aus Mannose entstanden sein, und ebenfalls nur zum Theil aus Fructose, denn, wenn auch diese Ketose aus einem Theile der Glucose anfänglich entstanden ist, so muss sie doch durch das lange Kochen mit Säure zum grössten Theil in Lävulinsäure, Ameisensäure, huminartige Stoffe, Oxymethylfurfurol etc. zersetzt sein.

Es beweist dieser Versuch also ebenfalls, dass in den Syrupen noch viel Glucose enthalten gewesen ist.

Galactose war, wie gesagt, nicht zu finden, dagegen möchte ich über die Bildung von Spuren Mannose bei der energischen Hydrolyse der Kartoffelstärke keine Meinung äussern.

3. Schlussfolgerung.

Als Resultat aus den beschriebenen Versuchen ziehe ich den Schluss, dass die von Ulander und mir aus den Flechten der Gruppe des Renthiermooses (*Cladonia* etc.) durch lange Hydrolyse mit 6—7-procentiger Schwefelsäure neben Glucose in erheblichen Mengen gewonnenen Glykosen, d. h. Mannose und Galactose, nicht durch Umwandlung von Glucose in dieselben, sondern wirklich durch Hydrolyse der Hemicellulosen, d. h. des Mannans und des Galactans der Materialien, entstanden sind.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

345. F. Krafft: Ueber einige Derivate der Sebacinsäure.

(Eingegangen am 8. Juni 1906.)

Wenn man die Ursache für das Auftreten der so zahlreichen Kohlenstoffverbindungen nicht nur in der hohen Werthigkeit oder Valenz des Kohlenstoffatoms erblickt — welche dasselbe ja mit mehreren anderen, sich in Bezug auf Bildung von Derivaten wesentlich sparsamer zeigenden Elementen theilt, und hinsichtlich deren es ja von vielen noch höherwerthigen Elementen übertroffen wird —, sondern diese Ursache auch in der scheinbar kaum begrenzten Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome mit einander und in ihrer gegenseitigen Anziehung, wie sie sich schon in den Eigenschaften des Elements Kohlenstoff äussert, sucht: dann gewinnt auch für »offene« Kohlenstoffketten