

814. Eijkman, J. E., Tafeln zum Gebrauch bei der Bestimmung von Brechungsindices nach der Methode der konstanten Deviation von 40°. Groningen 1909.
815. Bugge, G., Strahlungserscheinungen, Ionen, Elektronen und Radioaktivität. Leipzig 1909.
816. Renker, M., Über Bestimmungsmethoden der Cellulose. Berlin 1910.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

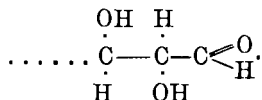
Der Schriftführer:
A. Bannow.

Mitteilungen.

72. Emil Votoček: Über die Konfiguration der Rhodeose.

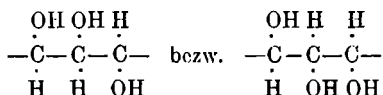
(Eingegangen am 18. Januar 1910.)

Im Jahre 1902 zeigte ich, daß die von mir entdeckte Rhodeose und Tollens' Fucose optisch-antipode Zuckerarten darstellen. Es war dies meinerseits nicht bloß eine Vermutung gewesen, sondern eine Ansicht, welche durch eine Reihe meinerseits festgestellter Tatsachen wohl gestützt war, und deren Richtigkeit Prof. Tollens später (im Jahre 1904) vollständig bestätigte. In den darauf folgenden Jahren beschäftigte ich mich mit der Aufstellung der Stereoformel der Rhodeose. Ich führte die Rhodeose durch Reduktion zuerst in den entsprechenden Methylpentit, den Rhodeit über und prüfte dessen Verhalten gegen Bertrands Sorbose-Bacterium. Ich fand dabei, daß dieses ohne Wirkung auf den Rhodeit ist, und zog den Schluß, daß die mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome folgende Konfiguration besitzen müssen:

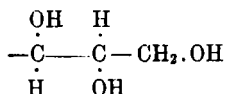


Um daraus die weitere Konfiguration der Rhodeose abzuleiten, oxydierte ich die Rhodeonsäure, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mittels Salpetersäure und erhielt dabei *l*-Trioxy-glutarsäure. Dieser Befund, sowie das gleichzeitig studierte Verhalten der mittels Blausäure aus Rhodeose dargestellten Rhodeohexonsäuren reichten zur angestrebten Konfigurationsbestimmung aus. Ich sage darüber in dem in deutscher Sprache publizierten »Berichte der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag für das Jahr 1906« wörtlich Folgendes:

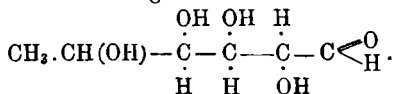
E. Votoček ermittelte, daß die bei der Oxydierung der Rhodeonsäure (mittels Salpetersäure) entstehende Säure *l*-Trioxylglutarsäure darstellt, also dasselbe Oxydationsprodukt, welches auch aus Arabinose und Rhamnose entsteht. Es folgt daraus, daß auch die Rhodeose in ihrem Molekel die Gruppierung



welches die *l*-Trioxylglutarsäure kennzeichnet, enthalten muß. Außerdem wird das Reduktionsprodukt der Rhodeose, der Rhodeit (wie voriges Jahr mit Hrn. J. Buliř gezeigt wurde), durch das Sorbose-Bacterium nicht oxydiert, was auf folgende Gruppierung



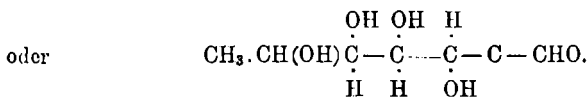
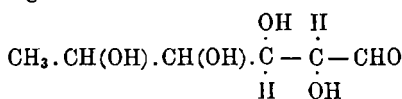
hinweist und für Rhodeose zu folgender Stercoformel führt:



Dieses Ergebnis steht mit den bei der Oxydation der beiden Rhodeohexonsäuren gemachten Erfahrungen in vollem Einklang.

Im Jahre 1907, also ein Jahr nachdem ich die Konfiguration der Rhodeose bestimmt hatte, erschien die Arbeit von W. Mayer und B. Tollens¹⁾ über Fucose, an deren Anfang sich folgende Stelle vorfindet:

»Über die nähere Konfiguration dieser Zucker (nämlich der Rhodeose und Fucose) war wenig bekannt, obgleich Votoček die Meinung geäußert hat, daß die Rhodeose folgende Formel besitze:

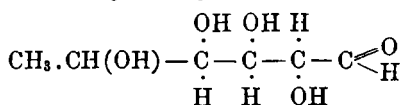


Nähere Untersuchungen über diese Zuckerarten waren deshalb erforderlich usw.«

Es sei mir erlaubt, diese Behauptung ein wenig zu rektifizieren. Durch den obigen Wortlaut von Mayer und Tollens' Behauptung wird der Leser zur Meinung gebracht, daß ich über die Konfiguration der Rhodeose auf Grund schwacher Indizien nur eine Meinung auszusprechen gewagt hatte, und daß es darum erforderlich war, meine Formel erst durch die Untersuchung der sterischen Formel der Fucose

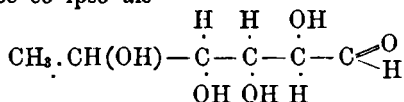
¹⁾ Diese Berichte 40, 2434 [1907].

zu bestätigen. Dies ist jedoch gar nicht der Fall, denn die Konfiguration

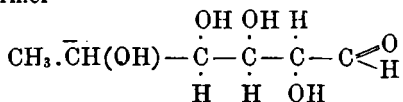


für die Rhodeose hatte ich einwandsfrei bewiesen, und es sind die präparativen Einzelheiten des Beweises in der diesbezüglichen Abhandlung der in deutscher Sprache erscheinenden »Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen« enthalten.

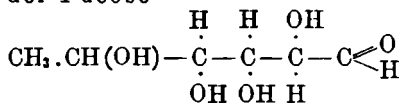
Über die Konfiguration der Fucose habe ich in meiner Publikation absichtlich kein Wort gesagt aus Rücksicht auf Prof. Tollens' Arbeitsgebiet. Übrigens wäre dies auch ganz überflüssig gewesen, denn durch die Konfiguration der Rhodeose war die Konfigurationsformel der Fucose eo ipso als



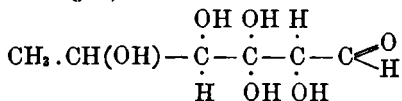
bestimmt, nachdem ich doch vorher die Spiegelbild-Isomerie beider Zuckerarten bewiesen hatte¹⁾. In ihrer letzten Publikation erwähnen Rorive und Tollens²⁾ merkwürdigerweise überhaupt nicht mehr, daß die Stereoformel



von mir herrührt, indem sie auf Grund ihrer Versuche folgern, daß »die Konfiguration der Fucose



ist, und daß ihr Antilogon, die Rhodeose Votočeks



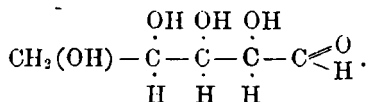
sein muß.«

Der tatsächliche Stand der Sache ist jedoch der, daß ich bereits im Jahre 1906 die Konfiguration der Rhodeose und somit der Fucose bestimmt hatte, und daß mein Befund durch Prof. Tollens und seine Mitarbeiter bestätigt worden ist.

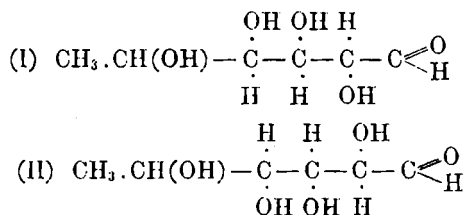
Ich muß noch erwähnen, daß ich mich der Ansicht Prof. Tollens über die Konfiguration der mit der Methylgruppe benachbarten

¹⁾ Diese Berichte 37, 3859 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 42, 2009 [1909].

CH(OH)-Gruppe nicht anschließen kann. Prof. Tollens hält nämlich drei in der Projektionsformel neben einander erscheinende Hydroxylgruppen für ungewöhnlich. Warum, ist mir nicht klar, da z. B. bei der Ribose dies gerade der Fall ist:



Auch der zweite Grund scheint mir nicht beweisend, daß nämlich deshalb, weil das Drehvermögen der Rhodeose und Fucose demjenigen der beiden Galaktosen nahesteht, die Konfiguration der erwähnten Methylpentosen jener der Galaktosen ähnlich sein muß. Denn aus dem Vergleiche der Drehungen verschiedener Zuckerarten läßt sich bisher eine solche Gesetzmäßigkeit nicht ableiten. Man weiß bisher überhaupt nichts über den Einfluß von Methylgruppen auf das Drehvermögen der Zuckerarten. Es sind also nur die Konfigurationsformeln



für Rhodeose (I) bzw. Fucose (II) als bewiesen zu betrachten, in welchen die Konfiguration der mit der Methylgruppe benachbarten CH(OH)-Gruppe sich mit den gegenwärtigen Mitteln nicht bestimmen läßt.

Spezieller Teil.

Oxydation des Rhodeonsäurelactons.

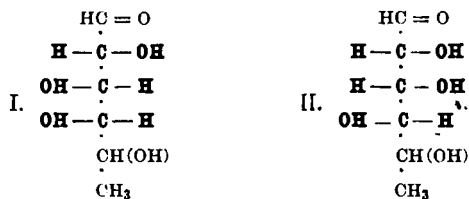
14 g Lacton wurden mit 64 g Salpetersäure (spez. Gew. = 1.2) etwa 50 Stunden in einem Aceton-Bade erwärmt. Auf gewöhnliche Weise verarbeitet, lieferte das Reaktionsprodukt über 8 g rohes trioxyglutarsaures Calcium, aus welchem mittels Oxalsäure usw. krystallinische Trioxylglutarsäure gewonnen wurde. Daß es *l*-Säure ist, geht aus dem Drehvermögen sowohl der freien Säure, als auch des Kaliumsalzes hervor. Ich fand nämlich für die Säure $[\alpha]_D = -18.5^\circ$, während verschiedene Autoren für die *l*-Trioxylglutarsäure die Zahl $[\alpha]_D = -22^\circ$ angeben. Die Differenz fällt nicht ins Gewicht, wenn man erwägt, daß die *d*-Trioxylglutarsäure ein $[\alpha]_D = +22^\circ$ besitzt und Ribotrioxylglutarsäure und Xylotrioxylglutarsäure überhaupt inaktiv sind. Übrigens stimmte die Drehung des (aus dem Calciumsalze mittels Kaliumcarbonat erhaltenen) Kaliumsalzes ganz genau überein mit den von früheren Autoren beobachteten Zahlen:

	I.	II.	III.
Trioxylglutarsaures Kalium aus Rhamnose $[\alpha]_D$	+ 9.35	+ 9.50	+ 9.58
» » » Arabinose »	+ 9.13		
» » » Rhodeose »	+ 9.3		
(resp. Rhodeonsäurelacton)			

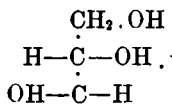
Aus der Tatsache, daß die Oxydation des Rhodeonsäurelactons zur *l*-Trioxylglutarsäure führt, folgt, daß die Rhodeose eine Kette folgender Konfiguration enthalten muß:



Diesen zwei Ketten entsprechen zwei mögliche Konfigurationsformeln für Rhodeose:



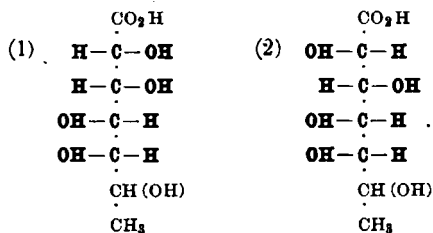
Die Formel (II) muß aber aus dem Grunde verworfen werden, weil der Rhodeit durch das Sorbose-Bacterium nicht oxydiert wird, was auf folgende sterische Gruppierung im Rhodeit-Molekül hinweist:



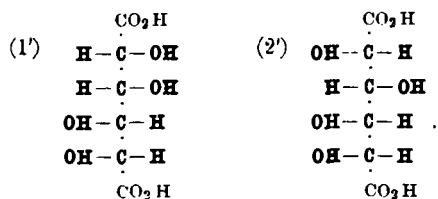
Infolgedessen muß die Rhodeose die Stereoformel (I) besitzen.

Um mich noch weiter von der Richtigkeit dieser Formel zu überzeugen, addierte ich Blausäure an Rhodeose usw., und studierte die dadurch erhaltenen Rhodeohexonsäuren, wobei ich mich auf folgende Überlegungen stützte:

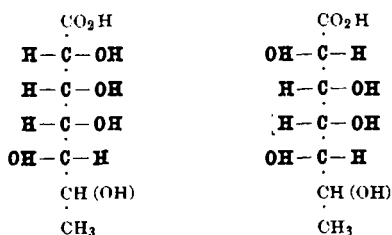
Wäre die oben erwähnte Konfigurationsformel (I) richtig, so müßte die Rhodeose 2 Rhodeohexonsäuren folgender Konfigurationen liefern:



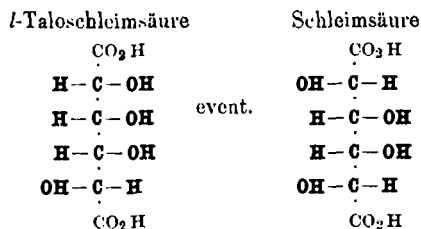
Die Säure (1) müßte, mit Salpetersäure oxydiert, *l*-Mannozuckersäure (1'), die Säure (2) auf gleiche Weise *l*-Zuckersäure (2') liefern:



Würde dagegen — was aber in Anbetracht der Passivität des Rhodeits gegen das Sorbose-Bacterium a priori unwahrscheinlich war —, die verworfene Formel (II) der Rhodeose angehören, so hätte ich durch die Blausäure-Addition usw. zu folgenden Rhodeohexonsäuren:



und von diesen mittels HNO_3 zur



gelangen müssen. Tatsächlich habe ich aber keine Spur von Schleimsäure erhalten, sondern nur unreines, saures zuckersaures Kalium isolieren können, was also ein weiterer Beweis ist für die Richtigkeit der Stereoformel (I) für Rhodeose.

α - und β -Rhodeohexonsäuren.

5-proz. Lösungen von kristallisierter Rhodeose wurden mit wäßriger Blausäure (1 Mol. Blausäure auf 1 Mol. Zucker) und 1 Tropfen Ammoniak versetzt. Aus der Lösung schieden sich bald schwer lösliche, farblose Kristalle (A) ab, deren Menge sukzessive zunahm. Nach einigen Wochen wurde

das Produkt A abgesaugt und aus der Mutterlauge durch Abdampfen honigfarbige Krystalle (B) erhalten, welche zum Unterschied von A in Wasser sehr löslich waren. Weder der Körper A noch B reduzierten Fehlingsche Lösung. Die nähere Beschreibung beider krystallisierten Produkte habe ich meinem Assistenten Hrn. Dr. Cyrill Krauz überlassen. (Siehe nachfolgenden Bericht, S. 482 ff.)

Das gesamte Additionsprodukt (A und B enthaltend) wurde mit Baryt verseift und nach dem Entfernen des überschüssigen Bariums mittels Kohlensäure die Lösung eingedampft. Es krystallisierte dabei ein Barium-Rohsalz, aus welchem sich durch fraktionierte Krystallisation zwei rhodeohexonsaure Salze isolieren ließen. Das eine, im kalten Wasser schwer lösliche α -Salz bildete schön glänzende, weiße Krystalle von konstantem $[\alpha]_D = +6.88^\circ$. Es enthält 25.21 % Barium, während man für wasserfreies rhodeohexonsaures Barium theoretisch 24.73 % berechnet. Das zweite, β -Salz, ließ sich nicht leicht ganz rein (frei von α -) darstellen, drehte links und war ebenfalls wasserfreies, rhodeohexonsaures Barium, da es 24.04 % Barium enthält.

Das α - und β -Salz gehören offenbar zwei stereoisomeren Rhodeohexonsäuren an, deren Bildung übrigens die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms voraussieht, da bei der Addition von Blausäure ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom zustande kommt.

Sowohl aus dem α - als auch aus dem β -Salz wurde mittels verdünnter Schwefelsäure die zugehörige Rhodeohexonsäure frei gemacht. Der Sirup der ersteren erstarrte nach einigen Wochen krystallinisch, die letztere blieb dagegen sirupös.

4.4 g der α -Säure wurden auf gewöhnliche Weise mit 9 g Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.2) bei 40° vorsichtig oxydiert. Bei der weiteren Verarbeitung wurde keine Schleimsäure, sondern lediglich ein mit saurem zuckersaurem Kalium übereinstimmendes Salz erhalten, zu dessen Reinigung und Analyse das Material nicht ausreichte.

3.5 g sirupöse Rhodeohexonsäure, auf dieselbe Art oxydiert, lieferte weder Schleimsäure noch zuckersaures Kalium.

Näheres über die beiden Rhodeohexonsäuren enthält der Bericht des Hrn. Dr. C. Krauz auf S. 482 ff.

Chem. Laboratorium der K. K. Böhm. Techn. Hochschule Prag.