

Auch das *p*-Bromphenylosazon des Zuckers stellte ich dar. Das Rohprodukt wusch ich zuerst mit 60-prozentigem Alkohol und nachher mit Aceton. Es war dann schön gelb und schmolz, aus Alkohol umkristallisiert, konstant bei 217°¹⁾.

Irgend ein unlösliches resp. krystalliertes Hydrazon des aus der Purginsäure erhaltenen Zuckers habe ich bisher nicht erhalten können, obwohl ich mit größter Sorgfalt und mit ganz reinen, frischen Hydrazinbasen arbeite. Ich versuchte dazu einstweilen Benzylphenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, *p*-Bromphenylhydrazin, Diphenylhydrazin und β -Naphthylhydrazin. Ich denke, diese Versuche mit weiteren Hydrazinbasen fortzusetzen.

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

74. Cyrill Krauz:

Über die Rhodeose-Blausäure-Additionsprodukte.

(Eingegangen am 18. Januar 1910.)

Im Anschlusse an die auf S. 469 ff. vorangehende Arbeit von Hrn. Prof. E. Votoček: »Über die Konfiguration der Rhodeose«, stellte ich mir die Aufgabe, die z. T. schon vom selben Autor beschriebenen Verbindungen etwas eingehender zu studieren. Zum Zwecke der Feststellung und Identifizierung der Oxydationsprodukte wurde damals ein Rhodeose-Blausäure-Additionsprodukt dargestellt, das jedoch nicht näher untersucht wurde; es wurde bloß durch Verseifung mit Barytwasser in die entsprechenden rhodeohexonsäuren Salze übergeführt; diese wurden gereinigt und hierauf die beiden Rhodeohexonsäuren, bezw. deren Lactone durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Salpetersäure oxydiert.

Wie ich oben erwähnte, befaßte ich mich ausschließlich mit den Additionsprodukten und deren Derivaten.

Das Ausgangsmaterial, die reine Rhodeose bereitete ich mir in der schon mehrmals beschriebenen Weise aus Convolvulin, und ich bediente mich nur jenes Präparates, welches eine konstante Drehung von $\alpha_D^{20} = + 75.56^\circ$ zeigte.

I. Die Blausäure-Addition.

20 g Rhodeose wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit äquivalenter Menge Blausäure-Lösung und 3 Tropfen verd. Ammoniak versetzt und im luftdicht verschlossenen Reagensglas 5 Tage stehen gelassen. Im

¹⁾ Zum Vergleiche stellte ich aus reiner, krystallisierter Rhodeose ebenfalls das *p*-Bromphenyl-*osazon* dar. Das Rohprodukt, mit Benzol gewaschen, wurde rein gelb und schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant bei 202 – 204°.

Laufe dieser Zeit schied sich eine gräulichweiße Krystallmasse aus, welche aus zwei Krystallarten bestand: die eine bildete große, rein-weiße, bei 206° schmelzende Prismen, während die andere beinahe amorph, pulverig und schmutzigweiß erschien und bei 197—198° schmolz.

Beide Krystallarten wurden nun durch sorgfältige Schlämmung mit kaltem Wasser von einander getrennt, getrocknet und analysiert.

1 g des gut krystallisierten Produktes wurde mit Barytwasser verseift, die Lösung mit Bomben-Kohlensäure neutralisiert und vom überschüssigen Baryt befreit, sodann gekocht, filtriert und auf 100 ccm gebracht. Im 200-mm-Rohr beobachtet, zeigt die Lösung eine Rechtsdrehung von $\alpha = + 0.38^\circ$.

1 g des anderen Produktes lieferte unter gleichen Bedingungen eine linksdrehende Lösung, denn sie zeigte einen Drehwinkel $\alpha = - 0.25^\circ$.

Diese verschiedene Drehung weist darauf hin, daß beide Additionsprodukte entschieden als nicht identisch anzusehen sind; es sei daher die erste Form α -, die zweite β - genannt.

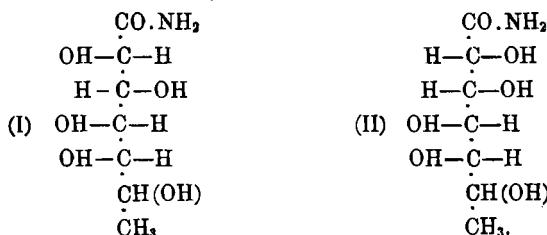
α -Produkt: 0.1550 g Sbst.: 0.2255 g CO₂, 0.1080 g H₂O. — 0.2500 g Sbst.: 0.02048 g NH₃.

β -Produkt: 0.1705 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.1193 g H₂O. — 0.3210 g Sbst.: 0.02516 g NH₃.

Gefunden		Berechnet	
für α -Verbindg.	für β -Verbindg.	für Amid C ₇ H ₁₅ NO ₆	für Cyanhydrin C ₇ H ₁₅ NO ₅
C 39.74	39.56	40.19	43.97
H 7.68	7.72	7.67	6.80
N 6.74	6.46	6.70	7.33.

Die Analyse beider Körper spricht für das Rhodeohexonsäureamid, C₇H₁₅NO₆. Da jedoch durch Anlagerung der Amido-gruppe CO.NN₂ ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, lässt sich die Existenz von zwei isomeren Amiden leicht erklären:

Der der Formel (I) entsprechende Körper liefert, mit Ätzbaryt verseift, das von Votoček beschriebene α -rhodeohexonsaure Barium, die zweite Verbindnung gibt das β -Salz, es wird daher die erste Formel (I) dem α -Amide, die zweite (II) dem β -Amide zukommen:



II. Präparative Verseifung der Amide

wurde seinerzeit von Votoček vorgenommen, nur mit dem Unterschiede, daß er das ursprüngliche Gemisch beider Amide dieser Operation unterzog, während hier jede Verbindung separat verseift wurde.

Mit Barytwasser verseift liefert das α -Amid das schön krystallisierte rhodeohexonsaure Barium, welches 23.49 % Ba enthält.

Unter denselben Bedingungen gibt das β -Amid in das β -Salz über, welches mikroskopische, schwach bräunlich gefärbte Krystalle bildet und einen Gehalt von 24.17 % Ba aufweist.

Die nach dem Absaugen des festen Additionsproduktes restierende Reaktionsflüssigkeit wurde ähnlich wie beide obenerwähnten Amide mit Ätzbaryt behandelt, wodurch ein Gemisch beider Rhodeohexonate resultierte.

III. Trennung und Reinigung der Bariumsalze.

Das α -Salz wurde solange aus heißem Wasser umkrystallisiert, bis seine spezifische Drehung konstant blieb. Sie betrug für $c = 6.11$ $\alpha_D^{20} = + 6.87^\circ$ bis $+ 6.89^\circ$.

0.1255 g lufttrockne Sbst.: 0.0515 g BaSO_4 .

$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 24.41. Gef. Ba 24.16.

Analog wurde auch das β -Salz gereinigt. Seine spezifische Drehung für $c = 6.48$ wurde $\alpha_D^{20} = - 1.49^\circ$ gefunden.

0.2990 g β -Salz: 0.122 g BaSO_4 .

$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_7)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 24.41. Gef. Ba 24.09.

Das durch Verseifung des flüssigen Additionsrückstandes resultierende Salzgemisch wurde ebenso wie oben angegeben verarbeitet. Dabei erhielt man an α -Salz bloß ca. 0.5 g, während die Hauptmenge ausschließlich die β -Verbindung darstellte.

Der Umstand, daß die beschriebenen Amide α und β beinahe vollständig reine rhodeohexonsaure Salze liefern, bietet die beste Garantie der genügenden Reinheit der beiden Additionsprodukte, die demnach als Individuen anzusehen sind.

IV. Darstellung der freien Rhodeohexonsäuren.

A. Die α -Rhodeohexonsäure.

10 g vollkommen reines α -rhodeohexonsaures Barium wurden im heißen Wasser gelöst, mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit feingepulvertem Bleicarbonat neutralisiert. Das überschüssige PbCO_3 wurde abfiltriert, das Filtrat mit Schwefelwasser-

stoff vom Blei befreit und am Wasserbade zum dicken Sirup eingedampft, welcher nach dem Erkalten bald krystallinisch erstarre.

Ein Teil der krystallinischen Masse wurde bei 102° ausgetrocknet, in wenig Wasser gelöst und behufs Ermittlung der Basizität mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge titriert.

0.255 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisierung in der Wärme 12.15 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; dies entspricht der Formel $C_6H_{13}O_5 \cdot COOH$, d. i. die α -Rhodeohexonsäure ist einbasisch.

Im freien Zustande ist sie jedoch nicht bekannt; denn es ergab sich, daß nicht nur ihr Sirup, sondern schon ihre wäßrigen Lösungen einer raschen Lactonisierung unterliegen. Um ihr spezifisches Drehungsvermögen zu bestimmen, bediente ich mich einer frischen, 0.756-prozentigen Säurelösung, welche heiß, wie auch kalt und vor, wie auch nach dem Polarisieren die gleiche Kubikzentimeter-Anzahl der $\frac{1}{10}$ -KOH-Lösung verbrauchte. Diese Lösung zeigte ein $\alpha_D^{20} = -30.25^\circ$.

Ich bereitete und beschrieb beinahe alle Salze dieser Säure¹⁾; sie sind größtenteils amorph und zerfließend, nur das Barium- und Bleisalz krystallisieren schön und charakteristisch, und lassen sich mit gutem Erfolg zur Trennung der beiden Säuren anwenden.

B. Die β -Rhodeohexonsäuren.

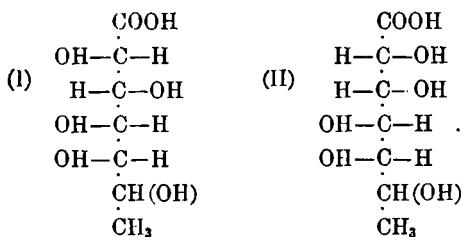
Auf gleiche Weise dargestellt, zeigt die β -Säure ähnliche Eigenschaften wie die α -Verbindung.

0.3015 g des im Exsiccator krystallinisch erstarren Sirups verbrauchten in heißer wäßriger Lösung 14.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; es ist also auch die β -Säure eine einbasische. Eine frisch dargestellte, 1.827-prozentige Säurelösung, in 200-mm-Rohr beobachtet, zeigt einen Drehwinkel $\alpha = -4.7^\circ$, woraus sich $\alpha_D^{20} = -44.25^\circ$ berechnet. Auch von dieser Säure wurden fast alle Metallsalze bereitet¹⁾. Dieselben sind wiederum größtenteils amorph und stark hygroskopisch; nur das Barium- und Blei- β -rhodeohexonat krystallisieren ziemlich gut und lassen sich zur Trennung der isomeren Säuren gut anwenden.

Die Struktur- und Konfigurationsformel der α - und β -Rhodeohexonsäure, $C_7H_{14}O_7$, geht aus den für Rhodeose von Votoček auf Grund des Studiums der Oxydationsprodukte der beiden Säuren mit Salpetersäure abgeleiteten Formeln hervor.

¹⁾ Alle dargestellten Salze sind ausführlich in den Rozpravy České Akademie Císaře Františka Josefa pro Vědy, Slovesnost a Umění beschrieben. Die Arbeit wird in extenso in der »Zeitschrift für die Zuckerindustrie in Böhmen« erscheinen.

Formel (I) entspricht dann der α -, Formel (II) der β -Rhodeohexonsäure:



V. Die Rhodeohexonsäure-lactone.

Wie ich schon erwähnte, verwandeln sich beide Rhodeohexonsäuren in die zugehörigen Lactone.

Das α -Lacton scheidet sich beim längeren Stehen der α -Säure im Exsiccator in großen, schön ausgebildeten Prismen ab, welche, aus 85-proz. Alkohol umkristallisiert, bei 129—131° konstant schmelzen.

0.2010 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3220 g CO₂, 0.1158 g H₂O.

C₇H₁₂O₆. Ber. C 43.75, H 6.25.

Gef. » 43.68, » 6.39.

Es stimmt daher das Gefundene mit der Theorie vollkommen überein.

Die spezifische Dréhung für c = 4.173 wurde zu $\alpha_D^{20} = -34.81^\circ$ gefunden.

Das α -Lacton schmeckt angenehm süß, reagiert neutral, ist in Wasser leicht, dagegen in Alkohol, Äther und Aceton so gut wie unlöslich.

Das β -Lacton wird analog wie die α -Verbindung erhalten. Aus 90-proz. Alkohol umkristallisiert, schmilzt es konstant bei 115°. Es ist gut in Wasser, nicht aber in Alkohol, Äther und Aceton löslich. In wässriger Lösung reagiert es schwach sauer und schmeckt süßlich.

0.2205 g Sbst.: 0.3505 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

C₇H₁₂O₆. Ber. C 43.75, H 6.25.

Gef. » 43.37, » 6.62.

Für c = 4.7 beträgt das $\alpha_D^{20} = -40.63^\circ$.

VI. Die Rhodeohexonsäure-phenylhydrazide.

Das α -Phenylhydrazid wurde durch 1-stündiges Erwärmen am Wasserbade von 1 g in Wasser gelöstem Lacton mit 1 g Phenylhydrazin erhalten. Während es im heißen Wasser gut löslich ist, löst es sich nicht in siedendem Alkohol, Äther und Aceton. Aus heißem

Wasser umkristallisiert, bildet es feine, silberglänzende Blättchen, welche, rasch erhitzt, bei 231° konstant und unter Zersetzung schmelzen.

Die Theorie stimmt mit der Analyse gut überein.

0.1870 g trockne Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.1148 g H₂O. — 0.1605 g trockne Sbst.: 13.45 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₃H₂₀N₂O₆. Ber. C 52.00, H 6.67, N 9.33.

Gef. » 52.00, » 6.81, » 9.49.

Genau in derselben Weise dargestellt, bildet das β -Phenylhydrazid schön glänzende, gelbliche Schuppen, die in heißem Wasser und siedendem Alkohol ziemlich löslich sind; in Äther und Aceton ist die Verbindung unlöslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt das Hydrazid unter Zersetzung bei 211°.

0.2550 g Sbst.: 0.4660 g CO₂, 0.1557 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 10.90 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₃H₂₀N₂O₆. Ber. C 52.00, H 6.67, N 9.33.

Gef. » 52.80, » 6.78, » 9.56.

VII. Reduktion der Lactone mit Natriumamalgam.

5 g α -Lacton wurden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Turbinieren auf —5° abgekühlt und mit 80 g Amalgam (2.5 % Natrium) in kleinen Portionen versetzt, wobei die Reaktion durch zuge tropfte Schwefelsäure stets sauer erhalten wurde. Zwecks Zersetzung des zurückgebliebenen Lactons alkalisierte man das Gemisch mit Natronlauge, neutralisierte dann genau mit Schwefelsäure und dampfte am Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Das Natriumsulfat wurde im ganzen 5-mal mit absolutem Alkohol ausgefällt, wodurch endlich ein süßer, schwefelsäurefreier Sirup resultierte. Aus einem Gemisch gleicher Teile Methyl- und Äthylalkohol umkristallisiert, erhielt man die α -Rhodeohexose als eine mikrokristallinische Masse, welche bei 125—126° konstant schmolz und in Wasser und Äthylalkohol gut löslich, dagegen in Methylalkohol und Äther nicht löslich war.

0.2235 g Sbst.: 0.3538 g CO₂, 0.1475 g H₂O.

C₇H₁₄O₆. Ber. C 43.30, H 7.21.

Gef. » 43.18, » 7.33.

Für eine 4.745-proz. Lösung wurde $\alpha_D^{20} = +11.96^\circ$ gefunden.

Ähnlich wie das α -Lacton wurde auch das β -Lacton verarbeitet. Die nach Trennung des Natriumsulfats zurückbleibende β -Rhodeohexose ist amorph und verwandelt sich beim Trocknen in eine glasige Masse, welche leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol löslich ist.

0.3080 g Sbst.: 0.4890 g CO₂, 0.2015 g H₂O.

C₇H₁₄O₆. Ber. C 43.30, H 7.21, O 49.49.

Gef. » 43.28, » 2.27, * 49.45.

VIII. Einige Hydrazone und Osazone der neuen Zuckerarten.
 α -Rhodeohexose.

Bezeichnung	Schmp. °	Aussehen	Löslichkeit	Krystallisierb. aus
Phenylhydrazon	150	gelbliche Blättchen	leicht in Äthyl-, Methylalkohol, schwer in Aceton u. Äther	80-proz. Äthylalk.
<i>p</i> -Bromphenylhydrazon	173	weiß, pulverig	leicht in Alkohol, schwer in Aceton, nicht in Äther	siedend. Aceton
Methylphenylhydrazon	188	schneeweisse Schuppen	leicht in Wasser, Alkohol, Aceton	siedend. Aceton
Phenylosazon	231	goldgelbe Nadeln	leicht in Alkohol, Aceton, Äther	siedend. Aceton
<i>p</i> -Bromphenylosazon	219	goldgelbe Schuppen	leicht in Alkohol, Aceton, nicht in Äther	60-proz. Alkohol
β -Rhodeohexose.				
Phenylhydrazon	181— 187	weiße Blättchen	leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton	96-proz. Alkohol
<i>p</i> -Bromphenylhydrazon	145	weiße Schuppen	leicht in Alkohol, schwer in Aceton	60-proz. Alkohol
Methylphenylhydrazon	163	silberglänz. Schuppen	leicht in Alkohol und Aceton	60-proz. Alkohol
Phenylosazon	213	citronengelb. Pulver	leicht in heißem Wasser, Alkohol	60-proz. Alkohol
<i>p</i> -Bromphenylosazon	200	orangegegelbes Pulver	leicht in Alkohol, nicht in Äther	60-proz. Alkohol

IX. Umlagerung der α - in die β -Rhodeohexonsäure und umgekehrt.

1 g α -Rhodeohexonsäurelacton wurde in wässriger Lösung mit Pyridin im verschlossenen Rohre 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Entfernen des Pyridins und Alkalisieren mit Ätzbariyt wurde eine Salzlösung erhalten, welche, auf gewohnte Weise verarbeitet, neben kleinen Mengen des vom unveränderten α -Lacton stammenden α -Salzes beträchtliche Mengen des linksdrehenden β -Barium-rhodeohexonats lieferte.

Ähnlich ließ sich auch das β -Lacton in das α -Salz mit Hilfe von Pyridin umlagern.

Zum Schluß dieser Abhandlung sei es mir erlaubt, dem Hrn. Prof. Emil Votoček meinen innigsten Dank für die öfters mir erteilten Ratschläge und besondere Freundlichkeit zu äußern, welche beide es mir ermöglichten, ein so kostbares Material zu verarbeiten.

Organ. Laboratorium der K. K. Böhm. Techn. Hochschule in Prag.