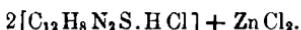


brauchte bei der nun folgenden Titration die berechnete Menge Zinnchlorür.



Ber. 0.39 ccm $5.4/_{100}$ n.-Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure. Gef. 0.4 ccm.

Eine Änderung des Oxydationswerts hat also bei der Umlagerung nicht stattgefunden, Spuren von Chlor gehen in den Kern.

300. Ernst Schmitz: Über den Mechanismus der Acrose-Bildung.

[Aus dem Städtischen Chemisch-physiologischen Institut zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Im Jahre 1887 entdeckten E. Fischer und Tafel¹⁾, daß aus Acrolein-dibromid beim Wegnehmen des Broms durch Baryt ein Produkt entsteht, aus dem zwei Osazone der Hexan-Reihe dargestellt werden können²⁾. Das gleiche Zuckergemisch wurde erhalten, als Glycerose bei 0° 4 Tage lang in 1-prozentiger Natronlauge stehen blieb. Die beiden Osazone wurden als α - und β -Phenyl-acrosazon bezeichnet.

Das α -Acrosazon konnte als *d,l*-Glucosazon, der zugrundeliegende Zucker später als *d,l*-Fructose³⁾ erkannt werden. Das β -Acrosazon trat in zu geringer Menge auf, um ein Identifizieren zu erlauben. Fischer und Tafel äußerten auf Grund seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner Löslichkeitsverhältnisse die Vermutung, daß dem Osazon ein der Sorbose ähnlicher Zucker zugehören dürfte.

Das Auftreten einer Ketose unter den Produkten der Reaktion zeigte, daß es sich nicht um eine einfache Aldol-Kondensation von Glycerinaldehyd handelte, daß vielmehr auch bei Verwendung von Dibrom-acrolein entweder intermediär Dioxyaceton auftreten, oder daß eine zunächst entstandene Aldohexose die Umlagerung in die Ketose erleiden mußte. Beiden Auffassungen gemeinsam ist der Übergang einer Aldehyd- in eine Keto-Gruppe.

¹⁾ B. 20, 1092, 2566, 3384 [1887].

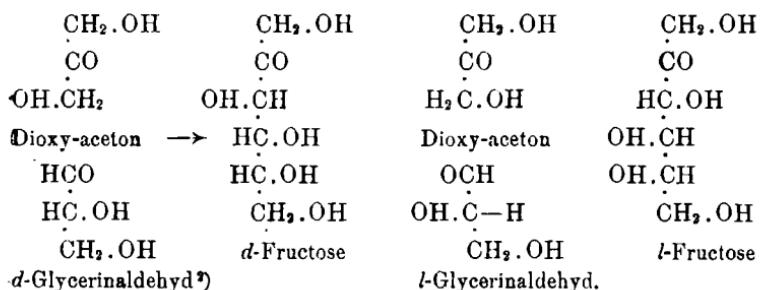
²⁾ Auch eine kürzlich (B. 45, 3256 [1912]) von Lebedew versuchte Modifikation des Verfahrens lieferte nicht den erwarteten Glycerinaldehyd, sondern wahrscheinlich α -Acrose.

³⁾ B. 23, 388 [1890].

Eine derartige Umlagerung der Aldehyd- in die Keto-Form und umgekehrt wurde später von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein¹⁾ bei allen Zuckern der Hexan-Reihe festgestellt.

Dabei stellt sich immer eine Art von Gleichgewicht zwischen drei das gleiche Osazon liefernden Zuckern, zwei Aldosen und einer Ketose, ein, so daß man z. B. zugleich mit Fructose die Glucose und Mannose, mit Sorbose die Gulose und Idose findet. Da Fischer und Tafel die Abwesenheit von Mannose in ihrem Produkt sicherstellen konnten, läßt sich die Entstehung der *d,l*-Fructose aus einer Aldose mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Der partiellen Umlagerung in Aldosen durch Alkali dürfte die α -Acrose durch die niedrige Versuchstemperatur von 0° entgangen sein.

Dagegen gewann bald die von Fischer und Tafel geäußerte Vorstellung des intermediären Auftretens von Dioxy-aceton an Wahrscheinlichkeit. Sie konnte das Zustandekommen der beiden Formen der Fructose leicht erklären:



Wohl und Neuberg³⁾ konnten nun feststellen, daß die Triosen unter den Verhältnissen, die bei der Darstellung des Hexosen-Gemisches aus Glycerose eingehalten wurden, leicht in einander übergehen.

Zwar gelang es nicht, in ursprünglich aldehydfreien Lösungen im Verlauf der Alkalibehandlung Glycerinaldehyd nachzuweisen, da dieser zu schnell weiter verändert wurde. Es wurde jedoch, einerlei, ob aldehydfreie Glycerose oder reiner Glycerinaldehyd als Ausgangsmaterial gedient hatte, immer das gleiche Kondensationsprodukt, die β -Acrose, erhalten und in Form ihres Osazons isoliert. Damit war bewiesen, daß Dioxy-aceton und Glycerinaldehyd unter dem

¹⁾ B. 28, 3078 [1895]; R. 14, 203 [1895].

²⁾ Als *d*-Glycerinaldehyd ist hier diejenige Form bezeichnet, in der das asymmetrische Kohlenstoffatom die gleiche Konfiguration hat, wie das der Aldehydgruppe benachbarte Kohlenstoffatom der *d*-Glucose.

³⁾ B. 33, 3095 [1900].

Einfluß von Alkali, möglicherweise über eine gemeinsame Zwischenstufe, in einander übergehen können.

Über die Natur des β -Acrosazons und des zugehörigen Zuckers wurden auch von Wohl und Neuberg keine Untersuchungen ange stellt.

Gerade die nähere Kenntnis dieses Zuckers mußte aber für das Verständnis der Reaktion von Fischer und Tafel von ausschlaggebender Bedeutung sein und die Annahme des intermediären Auftretens von Dioxy-aceton mußte an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn die Struktur der β -Acrose mit ihr in Einklang zu bringen war.

Ich beobachtete nun, daß die Kondensation reinen Glycerinaldehyds zu Hexosen schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf eines Tages durch Hydroxylionen-Konzentrationen hervorgebracht wird, die weit unterhalb derjenigen liegen, bei denen Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein unter sonst gleichen Bedingungen bei den Zuckern der Hexan-Reihe deutliche Umlagerungen erzielten.

Beispielsweise ließen die genannten Autoren¹⁾ 10 g Traubenzucker mit 0.1 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage stehen. Die Lösung war also $\frac{1}{25}$ -normal alkalisch. Die Ausbeute an Mannose betrug 0.3 %.

Aus 40 g Glycerinaldehyd in vierprozentiger Lösung, die 0.1 % krystallisiertes Bariumhydroxyd enthielt, wurden nach eintägigem Stehen 33 % anreinen Ketohexosen isoliert. Die Flüssigkeit war zu Anfang des Versuchs $\frac{1}{157.5}$ -normal alkalisch, oder 5.6-mal schwächer als die von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein.

Die Triosen sind also dem umlagernden Einfluß des Alkalis augenscheinlich viel leichter zugänglich, als die Hexosen. Dieses Verhalten geht dem gegen alkalische Oxydationsmittel parallel.

Ein weiterer wichtiger Einblick in den Ablauf der Reaktion konnte nun dadurch gewonnen werden, daß es gelang, einen beträchtlichen Teil der entstandenen Hexosen krystallisiert zu erhalten. Dieses feste Reaktionsprodukt bestand aus zwei Zuckern, die getrennt und identifiziert werden konnten.

Bei Anwendung von Methylalkohol als Trennungsmittel wurde ein schwerer löslicher Zucker vom Schmp. 129—130° und ein leichter löslicher vom Schmp. 162—163° erhalten.

Der bei 129—130° schmelzende Zucker kommt aus Methyl- oder Äthylalkohol in spitzen, zu Kugeln gruppierten Nadeln heraus. Das spezifische Gewicht wurde zu 1.665 bei 16° gefunden. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure und Resorcin tritt sofort die Rotfärbung der Seliwanoffschen Ketosenreaktion auf. Mit Phenyl-

¹⁾ R. 14, 207 [1895].

hydrazin in der üblichen Weise erhitzt, liefert der Zucker *d,l*-Glucosazon.

Durch Preßhefe wird er in den verschiedensten Konzentrationen leicht vergoren. Die verbleibende Lösung ist rechtsdrehend und zwar wurden Werte bis zu annähernd 90 % des für *l*-Fructose berechneten an der geklärten Gärflüssigkeit direkt erhalten.

Das aus der Flüssigkeit bereitete Osazon schmolz bei 205—206° und drehte unter den von Neuberg angegebenen Verhältnissen bei 23° 1.34° nach rechts. Neuberg¹⁾ fand für *d*-Glucosazon eine Drehung von 1.30° nach links.

Nach alledem kann es keinem Zweifel unterliegen, daß der Zucker vom Schmp. 129—130° mit *d,l*-Fructose (α -Acrose) identisch ist, die hiermit zum ersten Male in krystallinischer Form vorliegt.

Der in Methylalkohol leichter lösliche Zucker schmilzt bei 162—163°. Spez. Gewicht 1.634 bei 17°. Er krystallisiert in rhombischen Blättchen, die meist konzentrisch gruppiert sind und deren freies Ende zugespitzt erscheint. Hr. Prof. Dr. J. Soellner in Freiburg i. Br. hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle ebenso wie die der *d,l*-Fructose krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte. Das ausführliche Resultat seiner Untersuchungen findet sich im experimentellen Teil. Hier sei nur bemerkt, daß die Winkelmessung die Übereinstimmung der vorliegenden Krystalle mit den von Berthelot²⁾ beschriebenen der natürlichen Sorbose ergab.

Der Zucker gibt mit großer Leichtigkeit die Reaktion von Seliwanoff. Sein Osazon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in beiderseits zugespitzten, meist zu Sternen gruppierten Blättchen und schmilzt bei 169—170°. Es ist leicht löslich in Essigester. Der Zucker läßt sich durch Preßhefe nicht in Gärung versetzen. Ebenso wenig bildet er mit gewaschenen Blutkörperchen Milchsäure.

Hrn. W. Alberda van Ekenstein verdanke ich Proben von optisch reiner *d*- und *l*-Sorbose (die *l*-Sorbose zeigte eine leichte Färbung), die einen Schmelzpunktsvergleich mit dem von mir erhaltenen Zucker ermöglichten.

Die aus den aktiven Zuckern hergestellte Racemverbindung schmolz bei 160°, d. i. 2—3° niedriger als mein Präparat. Der Mischschmelzpunkt betrug ebenfalls 160°. Das Osazon aus der *d,l*-Sorbose zeigte die gleichen Formen, wie das des Zuckers vom Schmp. 162—163°. Es schmolz bei 169—170°. Der Mischschmelzpunkt war ebenfalls 169—170°.

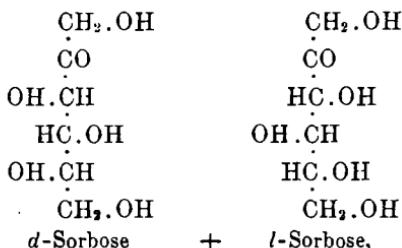
¹⁾ B. 32, 3384 [1899].

²⁾ A. ch. [3] 35, 222, 1852.

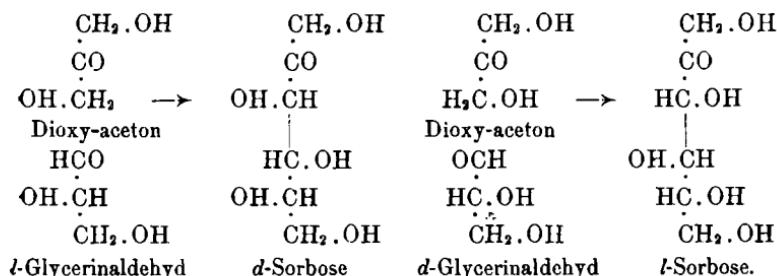
Der Zucker vom Schmp. 162—163° ist also *d,l*-Sorbose. Es erhebt sich nun die Frage, ob sie als Muttersubstanz des β -Acrosazons angesehen werden darf. Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der beiden Osazole würden dies ohne weiteres zulassen, jedoch liegt der Schmelzpunkt des *d,l*-Sorbosazons höher, als der von Fischer und Tafel (148°) und von Wohl (158°) angegebene des β -Acrosazons.

Diese Differenz dürfte indessen dadurch befriedigend erklärt werden können, daß das β -Acrosazon aus einem komplizierten Gemisch isoliert werden mußte, während das *d,l*-Sorbosazon aus reinem Zucker dargestellt wurde.

Die β -Acrose ist also hiermit als *d,l*-Sorbose,



erkannt. Es ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß auch die beiden Formen der Sorbose ebenso wie *d*- und *l*-Fructose durch eine Kondensation von je 1 Mol der beiden Glycerinaldehyde mit Dioxy-aceton nach dem Mannit-Schema entstehen können:



Auch die Natur des zweiten, bei der Einwirkung von Alkali auf Triosen entstehenden Zuckers ist also in vollem Einklang mit der Annahme, daß bei diesem Vorgang eine Umlagerung eines Teils der Triose in das Isomere als erstes Stadium auftritt, während im weiteren Verlauf die Kondensation der neugebildeten Triose mit der im Überschuß vorhandenen zu den Ketohexosen *d,l*-Fructose und *d,l*-Sorbose erfolgt.

Da zugleich gezeigt wurde, daß die Kondensation unter Bedingungen erfolgt, unter denen eine Umlagerung der Hexosen nicht ein-

tritt, so kann diese Interpretation der Reaktion als bewiesen angesehen werden.

Experimentelles.

Die Darstellung des Hexosen-Gemisches erfolgt zweckmäßig direkt aus dem nach der Vorschrift von Wohl leicht zugänglichen Glycerinaldehyd-acetal ohne vorherige Isolierung des Glycerinaldehyds.

80 g (0.5 Mol.) des Acetals werden nach Wohls Vorschrift mit 800 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure kalt hydrolysiert, die Schwefelsäure durch Barytlösung genau entfernt und das Bariumsulfat abzentrifugiert. Der Abguß wird gemessen und mit soviel kryst. Bariumhydroxyd versetzt, daß die Lösung 0.1 % davon enthält.

Sie bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen. Danach reduziert sie Fehlingsche Lösung in der Kälte erst nach einigen Minuten und liefert ein Osazon, das schon in der Hitze krystallisiert. Er gibt sich bei dieser letzten Probe, daß noch Triose vorhanden ist, so muß der Baryt-Zusatz wiederholt werden.

Das Barium wird dann durch Natriumsulfat-Zusatz entfernt, der Abguß vom Bariumsulfat im Vakuum bei 40° des Heizwassers zum Sirup eingeengt und dieser zur Krystallisation in einen Schwefelsäure-Exsiccator gebracht.

Bei häufigem Reiben mit einem Glasstab erstarrt die Masse innerhalb weniger Tage zu einem Kuchen, der beim Verreiben mit geistem Methylalkohol ein weißes Krystallpulver liefert. Ausbeute 33 %.

Isolierung und Eigenschaften der *d,l*-Fructose.

Das Gemenge der Zucker wird heiß in der 10-fachen Menge Methylalkohol gelöst und die filtrierte Lösung nach dem Abkühlen verschlossen in den Eisschrank gebracht. Nach einigen Stunden setzen sich an den Wänden Krystallkrusten ab, die nach dem Abgießen der Laugen losgelöst und mit Methylalkohol gewaschen werden. In dieser Weise werden mehrere Fraktionen isoliert, dann die folgenden durch Verdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur.

Zuletzt hinterbleibt ein schwach gelblicher Sirup, der nach einiger Zeit wieder vollständig krystallisiert.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wird schließlich die *d,l*-Fructose in feinen, kugelförmig gruppierten Nadeln erhalten, die pyramidenförmige Endigung zeigen.

Die Krystalle sind optisch zweiachsig und doppelbrechend, jedoch macht ihre Kleinheit und starke Verwachsung eine genaue krystallographische Untersuchung unmöglich. Insbesondere war es nicht möglich, sie in das rhombische System einzufügen, dem die von Schuster¹⁾ unter-

¹⁾ Schuster, Mineralogische und petrographische Mitteilungen. N. F. 9, 216 [1888].

suchten Krystalle der *d*-Fructose angehören. Die Auslöschungsverhältnisse schienen vielmehr eher auf die Zugehörigkeit der vorliegenden Krystalle zum monoklinen oder triklinen System hinzudeuten, jedoch lassen sich aus dem angegebenen Grunde keine genauen Angaben machen.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch von der Glucose neben der rhombischen eine monokline¹⁾ und eine triklische²⁾ Form bekannt ist, ebenso wie auch die *d*-Galaktose in drei verschiedenen Formen vorkommt, von denen noch keine gemessen ist³⁾.

Die Krystalle schmelzen, langsam erbitzt, bei 129—130°. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts geschah nach der Schwebemethode im Bromoform-Toluol-Gemisch und ergab den Wert von 1.665 bei 16°.

d,l-Fructosazon: 0.2 g *d,l*-Fructose, 0.7 g frisch destilliertes Phenylhydrazin, 2 ccm mit Natriumacetat gesättigte 50-prozentige Essigsäure werden in 10 ccm Wasser gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Krystallisation, die beim Abkühlen noch zunimmt. Aus Pyridin-Alkohol krystallisieren beim Ausspritzen mit Wasser feine, büschelförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 216—217°.

0.1060 g mit 1 g Zinkstaub und 25 ccm 25-prozentiger Schwefelsäure reduziert und nach Kjeldahl verarbeitet. Gebunden 11.8 ccm H_2SO_4 . Stickstoff gefunden 15.58%. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ 15.64%.

Vergärung: 0.5 g *d,l*-Fructose in 25 ccm Wasser wurden mit 1 g Preßhefe 15 Stdn. vergoren. Die Hefe wurde durch Eisentfällung beseitigt, das klare Filtrat im Vakuum bei 40° des Wasserbades auf 15 ccm eingeengt und auf 25 ccm aufgefüllt.

Die Lösung drehte im 2-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.60° nach rechts. Hieraus würde sich unter der Voraussetzung, daß eine 1-prozentige Lösung von *L*-Lävulose vorliegt, für $[\alpha]_D$ ein Wert von ungefähr 80° berechnen. Zu einer korrekten Bestimmung der spezifischen Drehung ist gerade bei der Lävulose die Isolierung des Zuckers unumgänglich notwendig. Sie ließ sich aber mit den vorliegenden kleinen Mengen nicht durchführen. Der nach dem Abdestillieren des Wassers verbleibende Rückstand krystallisiert zwar, die Krystalle ließen sich aber nicht isolieren.

Der Zucker wurde deshalb in der oben beschriebenen Weise in das Osazon übergeführt. Dies zeigte die charakteristischen Formen des aktiven Glucosazons und schmolz bei 205—206°. Ausbeute 0.16 g.

0.15 g in 3 ccm frisch destillierten Pyridins und 4.5 ccm absoluten Alkohols gelöst drehten bei 23° und Natriumlicht 1.34° nach rechts.

¹⁾ Becke, Mineralogische und petrographische Mitteilungen. [N. F.] 2, 184 [1882].

²⁾ Brczink, J. pr. [N. F.] 21, 248.

³⁾ Groth, Chemische Krystallographie III, 426 [1910].

Isolierung und Eigenschaften der *d,l*-Sorbose.

Die *d,l*-Sorbose geht in der Regel in die späteren Fraktionen der Methylalkohol-Trennung. Nur wenn sie der Menge nach überwiegt, erhält man manchmal gleich zu Anfang Krystallisationen von reiner Sorbose. Ihre Reindarstellung ist insofern etwas einfacher als die der *d,l*-Fructose, als man Reste von dieser durch Vergärung beseitigen kann. Nach dem Enteiweißen und Einengen der Gärflüssigkeit gibt der verbleibende Sirup beim Verreiben mit geeistem Methylalkohol sofort eine Krystallisation von reiner *d,l*-Sorbose, während die *l*-Fructose in Lösung bleibt. Die Krystalle schmelzen, langsam erhitzt, bei 162—163°. Das spezifische Gewicht wurde im Bromoform-Toluol-Gemisch nach der Schwebemethode zu 1.634 bei 17° gefunden.

Die krystallographische Untersuchung ergab folgendes Resultat: Krystalsystem: rhombisch. Die Krystalle sind taflig nach $\{100\}$ und etwas gestreckt in der Richtung der C-Achse. Auf $\{100\}$ zeigen sie eine starke Streifung in der Längsrichtung.

Außer $\{100\}$ lassen sich an der Seite der Täfelchen schmale Prismenflächen und an den Enden eine Abstumpfung durch ein flaches Brachydome mit einem Winkel von ca. 141° (unter dem Mikroskop gemessen) feststellen.

Ebene der optischen Achsen parallel $\{001\}$ (Basis).

Auf $\{100\}$ tritt die spitze, positive Bisectrix senkrecht aus.

0.1556 g Sbst.: 0.2268 g CO₂, 0.0884 g H₂O.

C_nH₉nOn. Ber. C 39.99, H 6.64.

Gef. > 39.75, ▪ 6.36.

d,l-Sorbosazon. Die Darstellung geschieht in derselben Weise wie die des *d,l*-Fructosazons. In der Wärme erfolgt nur eine mäßige Krystallabscheidung, die aber beim Abkühlen erheblich zunimmt. Beiderseits zugespitzte, zu Rosetten gruppierte Blättchen aus verdünntem Alkohol. Die Substanz sintert bei 165° und schmilzt unter Zersetzung bei 169—170°. Sie ist unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Essigester.

0.1340 g mit 1 g Zinkstaub und 25 ccm 25-prozentiger SO₄H₂ reduziert und nach Kjeldahl verarbeitet banden 14.9 ccm $\text{n}_{10}\text{-SO}_4\text{H}_2$.

Stickstoff. Ber. für C₁₈H₂₂O₄N₄ 15.64. Gef. 15.56.

Verhalten der *d,l*-Sorbose gegen Preßhefe und gegen rote Blutkörperchen.

0.2 g *d,l*-Sorbose in 10 ccm Wasser mit 2 g Preßhefe versetzt zeigten nach 24-stündigem Verweilen bei 30° noch keine Gärung.

Eine Traubenzucker-Lösung gleicher Konzentration wurde durch die gleiche Hefe in kurzer Zeit in stürmische Gärung versetzt.

Das Verhalten gegen rote Blutkörperchen wurde in der von K. v. Noorden¹⁾ angegebenen Weise geprüft. Die Milchsäurebestimmung geschah durch 40-stündige Extraktion mit Äther im Lindschen Apparat, Oxydation mit Kaliumpermanganat und Titration des gebildeten Acetaldehyds nach v. Fürth und Charnass.

Als Material dienten 1150 ccm Blut aus der Carotis eines Hundes von 25 kg, die 415 ccm rote Blutkörperchen lieferten. Den Bestimmungen A₂ und B₂ wurden als Substanz je 0.3 g *d,l*-Sorbose, mit physiologischer Kochsalz-Lösung zu 25 ccm gelöst, zugesetzt.

| | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ |
|--------------------------------------|---------------------|----------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Blutkörperchen | 100 | 100 | 100 | 100 ccm |
| Physiologische NaCl-Lösung | 100 | 75 | 100 | 75 » |
| Substanz | — | 25 | — | 25 » |
| | sofort nach Schenck | | 90 Min. bei 40°, enteiweißt. | dann nach Schenck enteiweißt. |

Milchsäure-Bestimmung.

Je 500 ccm Filtrat der Eiweißfällung wurden verarbeitet:

| | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Jod gebunden | 0.7 | 0.5 | 2.2 | 2.2 |
| Milchsäure in Blutkörperchen | 0.0044 % | 0.0032 % | 0.0139 % | 0.0139 % |

Der Zusatz von 0.3 g *d,l*-Sorbose hat also keinen Einfluß auf den Umfang der Milchsäure-Bildung in den Blutkörperchen gehabt.

301. O. Stark: Eine bequeme Versuchsanordnung bei Reduktion mit kolloidalem Platin oder Palladium.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. Juni 1913.)

Bei Reduktion durch elementaren Wasserstoff in Gegenwart von fein verteilem oder kolloidalem Platin oder Palladium wendet man, falls es sich um Messung des absorbierten Wasserstoffs handelt, mit Vorliebe die sogenannte »Liebigsche Ente~~k~~^t« an. Letztere wird mit einer durch Quecksilber abgesperrten, Wasserstoff gefüllten Gasbürette in Verbindung gebracht und durch Schüttelanordnungen beliebiger Art die in der Bürette enthaltene Lösung durchgeschüttelt. Die bisher beschriebenen Versuchsanordnungen, die sich der Liebig-

¹⁾ Bio. Z. 45, 97 [1912].