

308. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie.
(IV. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 2. August 1922.)

I. Die Oxydation der Zucker und der Polyoxy-säuren mittels Salpetersäure ohne Erwärmung lässt sich noch weiter verbessern: Überschüssige (unverbrauchte) Salpetersäure beseitigt man im Bedarfsfalle am Schlusse am einfachsten durch 5—6-maliges Schütteln der nötigenfalls mäßig verdünnten Lösung mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Vol. Äther¹⁾; zur jeweiligen Abtrennung der Äther-Schicht bietet gerade in diesem Falle besondere Vorteile die »Heberflasche« von Erlenmeyer sen.²⁾, weil sie verlustloses, reinliches und namentlich sehr rasches Arbeiten gestattet; alle Äther-Auszüge werden in einer größeren Sammel-flasche über Natronlauge 1:3 aufgefangen, um die Salpetersäure sofort unschädlich zu machen und eine Wiederbenutzung des Äthers zu ermöglichen; der 6. Äther ist in der Regel schon frei von Salpetersäure³⁾; die wäßrige Schicht (mit den Oxydationsproduktien) dagegen gibt noch die Diphenylamin-Reaktion, weil sie auch Salpetersäure-ester enthält, namentlich, wenn ursprünglich 50-proz. oder noch stärkere Salpetersäure verwendet wurde. Dies wird bestätigt durch das weitere Verhalten solcher Lösungen: Man bringt sie in eine Schale, lässt den gelösten Äther innerhalb 12—24 Stdn. an der Luft verdunsten und konzentriert nachher je nach Bedarf im Vakuum über Schwefelsäure; hierbei werden diese Lösungen infolge der Labilität der vorhandenen Ketonsäuren meist rasch gelb und rot, nach Erreichung einer gewissen Konzentration aber allmählich wieder farblos unter gleichzeitiger Blasenbildung (langsame Hydrolyse der Ester → freie Salpetersäure → neue Oxydation); in diesem Zeitpunkte kann durch abermaliges Schütteln mit Äther neuerdings freie Salpetersäure weggenommen werden.

¹⁾ Der zu verwendende Äther braucht nicht völlig alkohol-frei zu sein; ich habe lediglich die Vorsicht gebraucht, den vorhandenen käuflichen Äther vorher so zu destillieren, daß $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ des Volumens (also die alkohol-reichere Fraktion) im Destillationskolben verblieb.

²⁾ Beschrieben von Kiliani, Fr. 51, 102 [1911].

³⁾ Öfters Ausschütteln kommt nur in Frage, wenn auch Oxalsäure zu beseitigen wäre.

Als Beispiel für die Vorteile, welche das (bei richtiger Arbeit ganz gefahrlose) Äther-Verfahren bietet, führe ich an die folgenden Fälle a) und b)¹⁾.

a) Nachweis von *l*-Trioxy-glutarsäure als Nebenprodukt bei der Darstellung von Keto-rhamnonlacton²⁾: Die nach l.c. gewonnenen »letzten Mutterlaugen« mit wenig Wasser verdünnt und (weil auch Oxalsäure-haltig) 10-mal mit Äther ausgezogen, lieferten nachher durch Neutralisation mit Kalilauge und entsprechende Konzentrierung eine ziemliche Menge von Krystallen, leicht umkrystallisierbar aus dem Minimum von heißem Wasser, dann prachtvolle Tafeln und Säulen bildend, nach Aussehen und Analyse sicher *l*-trioxy-glutarsaures Kalium³⁾.

0.3816 g (lufttrockn.) Sbst. verloren bei 100° nur 0.0013 g oder 0.34% H₂O.
— 0.2406 g (bei 100° getrocknet) Sbst.: 0.4612 g PtCl₆K₂.
C₅H₆O₇K₂. Ber. K 30.52. Gef. K 30.73.

b) Darstellung von inaktiver Pentoxy-pimelinsäure aus α -Glykoheptonsäure: Mein altes Verfahren (Erhitzen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 und Verarbeitung über das schwerlösliche, krystallinisch-körnige Calciumsalz⁴⁾) ist umständlich und liefert nur sehr geringe Ausbeute an reinem Monolacton der Pentoxy-pimelinsäure; es wurde später von E. Fischer in gleicher Form übertragen auf die β -Verbindung mit gleichem Ergebnisse⁵⁾; die folgende neue Vorschrift gestaltet die Arbeit zu einer sehr einfachen mit zwar nicht glänzender, aber doch genügender Ausbeute:

Je 1 g feinst verriebenes Lacton der α -Glykoheptonsäure (höchstens 20 g in einer Portion) + je 0.8 cm³ 55-proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.35) im »Oxydationskolben«, Kühlwasser 300—400 ccm, Zimmertemperatur 17—20°; nach 6 Std. ziemlich kräftige Reaktion im Gange, nach 4 Tagen beendet, dann in Flasche unter Nachspülen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser und 6-mal mit Äther ausgezogen; die wäßrige Schicht sodann (nach freiwilliger Ver-

¹⁾ Nebenbei beschäftigt mich jetzt auch die Oxydation zweibasischer Polyoxysäuren (z. B. der *d*-Zuckersäure) zu Ketonsäuren; auch hier scheint in einzelnen Fällen das Äther-Verfahren nützlich zu sein.

²⁾ B. 55, 85 [1922].

³⁾ *l*-trioxyglutarsaures Kalium in Lösung 1:3 vermischt mit dem ber. Vol. einer Lösung (1:10), von 2 Mol. salzaurem Phenyl-hydrazin beginnt nach etwa 1 Min. sehr schöne, große, vielfach verästelte Warzen (vermutlich C₅H₈O₇, 2C₆H₅.NH₂.NH₃) abzuscheiden; dieselben erscheinen auch noch bei 3-mal stärkerer Verdünnung, jedoch erst nach etwa 10 Min. und in kleinerer Menge.

⁴⁾ B. 19, 1917—1918 [1886]. ⁵⁾ A. 270, 89 [1892].

dunstung des gelösten Äthers) bei 30° zum Sirup verdunstet, liefert in 2—3 Tagen reichliche Krystallisation; diese wird zunächst ohne Nachspülen möglichst weitgehend abgesaugt und erst nach Wechsel der Saugflasche mit dem Minimum von absolut. (oder auch 95-proz.) Alkohol gewaschen; Ausbeute 22—25% d. Th.; Schmp. jetzt gef. 150° (früher 143°); die Titration bestätigt das Produkt als Monolacton der inaktiven Pentoxy-pimelinsäure:

0.2704 g (vakuum-trockne) Sbst. + 1 Tropfen Phenol-phthalein: 24.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge; ber. für $C_7H_{10}O_8$ 21.35 ccm.

Neu dargestellt wurden zwei Salze:

Chinin-Salz. 0.2398 g reines Monolacton + ber. $\frac{1}{2}$ -n. Lauge + ber. Vol. saccharinsaures Chinin 1:10¹), sofort Beginn der Krystallisation, lange, stark glänzende Nadeln, nach einigen Stunden abgesaugt, mit Minimum von Wasser gewaschen.

0.2324 g luftr. Sbst. bei 105°: 0.0172 g H₂O.

$C_7H_{12}O_9, 2\text{ Chinin} + 4H_2O$. Ber. H₂O 7.50. Gef. H₂O 7.40.

Brucin-Salz, erhalten durch Erhitzen des Monolactons mit Wasser und der berechneten Menge Brucin (auf dem Wasserbade) und entsprechende Verdampfung; über Nacht Kruste von dichten Wärzchen (kurze, mikroskopisch-derbe Säulen), leicht umkrystallisierbar aus 4 Vol.-Tln. heißen 85-proz. Alkohols.

0.33 g (luftr.) Sbst. bei 105°: 0.0312 g H₂O.

$C_7H_{12}O_9, 2\text{ Brucin} + 6H_2O$. Ber. H₂O 9.51. Gef. H₂O 9.45.

II. *d*-Glykose und Salpetersäure.

Die stark reduzierende Säure, welche aus *d*-Glykose (und *d*-Glykonsäure) mittels Salpetersäure entsteht²), hat sich jetzt als identisch erwiesen mit der »Oxy-gluconsäure« von Boutroux und Bertrand; an diese Möglichkeit hatte ich zwar gleich anfangs (im Sommer 1920) gedacht und dies auch ausgesprochen bei einem Vortrage in der Freiburger Chem. Gesellschaft, leider ließ ich mich aber damals durch einen anfänglichen Mißerfolg verleiten, die Versuche betr. guter Krystallisierbarkeit des schwerlöslichen Calciumsalzes abzubrechen; jetzt haben dieselben ein unzweideutiges Ergebnis geliefert, und die Gewinnung des rohen Salzes in recht reinem Zustande und in nicht allzu geringer Ausbeute ist sogar eine sehr einfache Arbeit, wenn man die Fällung des Calciumsalzes mittels Chlorcalciums in stark essigsaurer Lösung (statt in nahezu neutralisierter) ausführt: Dann scheidet sich das »oxy-gluconsaure« Calcium vor dem zuckersauren ab.

¹⁾ Nach B. 55, 91 Ann. [1922].

²⁾ B. 54, 461 [1921]; 55, 79 [1922].

A g *d*-Glykose (bis zu 20 g in einer Portion) im »Oxydationskolben« + A ccm 50-proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.312), Kühlwasser für jede Portion ca. 22. A, Zimmertemperatur 20—25°; nach 3 Stdn. leicht umgeschwenkt behufs gleichmäßiger Auflösung, nach $3\frac{1}{2}$ Tagen Oxydation beendigt, dann in Schale unter Nachspülen mit 0.75. A ccm Wasser; hierauf trägt man direkt A g festes kryst. Natriumacetat ein, die sich rasch völlig lösen, und prüft jetzt in einer kleinen Probe mittels verdünntem CaCl_2 auf C_2O_4 ; wenn der Befund negativ ist (was die Regel bildet), gibt man zur Hauptmenge A ccm $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 1:2 und läßt unter Schutz vor Verdunstung zunächst ruhig stehen; nach 2—3 Stdn. beginnt eine körnig kry stallinische Ausscheidung, jetzt durch öfteres Umrühren zu befördern und bezüglich des gewünschten Produktes im wesentlichen nach 24 Stdn. beendigt; dann wird abgesaugt¹⁾, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausbeute 15—16 g aus 100 g *d*-Glykose; das so gewonnene rohe Calciumsalz verliert bei 105° nur etwa 1% H_2O (Unterschied von zuckersaurem Salz²⁾) und enthält 9—9.6% Ca, letzteres meist bedingt durch eine kleine Beimengung von Oxalat, die erst erkennbar wird, wenn man einige Dezigramme des Salzes in der erforderlichen Menge von 20-proz. Salzsäure (kalt) löst, mit etwa 6 Vol. Wasser verdünnt und dann verd. Natriumacetat 1:20 zufügt, wodurch zunächst eine ganz schwache feinpulvrige Ausscheidung entsteht, die sich innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. völlig absetzt und rasch zu filtrieren ist; im Filtrate bilden sich dann bei ruhigem Stehenlassen in weiteren 12 Stdn. sehr hübsche Krusten (etwa 50% vom Ausgangsmaterial) des reinen Calciumsalzes.

¹⁾ Die Mutterlauge reduziert noch äußerst kräftig Fehlings Lösung; bei längerem Stehenlassen krystallisiert aber nebenbei zu viel zuckersaures Calcium aus. — Zufällig wurde (als meines Wissens neu) beobachtet, daß auch das Kupfersalz der *d*-Zuckersäure sehr krystallisfähig ist: 1 Tl. reines, saures Kaliumsalz, aufgenommen in ber. $\frac{1}{5}$ -n. KOH₁ gibt Lösung 1:20, die sich mit dem ber. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 1:2 klar mischen läßt; bei ganz ruhigem Stehenlassen beginnt nach etwa 2 Stdn. die Krystallisation, ganz derbe, nach mikroskopischem Befund durch Verwachsung von vielen Einzelkrystallen entstandene Warzen, dem freien Auge wie erstarnte große Tropfen erscheinend, sehr fest an der Wand haftend; Reiben der letzteren veranlaßt rasche Vermehrung in Form von Krusten aus feinkörnigem Material, sehr hellblau, als festes Salz sehr schwer löslich in Wasser. — 0.2994 g fein zerriebenes lufttr. Salz bei 100° rasch 0.0666 g oder 22.24% H_2O , dann 0.0664 g CuO entspr. 17.72% Cu. — Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Cu} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: H_2O 22.98, Cu 18.02.

²⁾ B. 54, 462 Anm. [1921].

Zur krystallographischen Untersuchung geeignetes Material erhält man am besten in folgender Weise: 1 Tl. Rohprodukt wird mit 80 Tln. Wasser (früher 40 Tle!) 10 Min. gekocht; die heiß filtrierte Lösung beginnt erst nach 2 Stdn. Krystalle abzuscheiden, die sich bei ruhigem Stehenlassen (in bedeckter Schale) sehr langsam (innerhalb 20 Stdn.) vermehren. Betreffs ihrer Form verdanke ich Hrn. Dr. Holst (Mineral. Institut) die Mitteilung: »Krystallgruppen, deren Einzelformen meist übereinstimmen mit Fig. 1 von Boutroux¹⁾, beim Zerdrücken rhombische Blättchen abspaltend, deren spitzer Winkel 65,9° war (bei Boutroux 65°); hohe Doppelbrechung zweiaachsig, Austritt einer optischen Achse genau senkrecht auf den diagonal auslöschenden Blättchen, welche damit morphologisch wie optisch entsprechen der Fläche {103} von Wyrouboff²⁾; demnach die Identität mit »oxygluconsaurem« Calcium außerst wahrscheinlich.«

0.1996 g dieses reinsten luftr. Salzes verloren bei 105° nur 0.0006 g oder 0.3% H₂O und gaben dann 0.0238 g CaO, entspr. 8.52% Ca. Ber. für (C₆H₉O₇)₂Ca + 3H₂O 8.34% Ca.

Ein Teil des Calciumsalzes, nach der Vorschrift von Boutroux³⁾ umgewandelt in das Cadmiumsalz, ergab stark glänzende Täfelchen, nach Hrn. Dr. Holst »entweder rhombisch erscheinend mit den von Boutroux (l. c., S. 568, Fig. 11 und 12) angegebenen Winkeln 65° und 53°, zumeist jedoch länglich, entsprechend den dortigen Fig. 13 und 18, woran bestimmt wurden ein Winkel zu 106° und einer zu 127° (l. c. 109° und 128°); folglich ist (mit Rücksicht auf die Fehlergrenzen) krystallographische Identität anzunehmen.«

Außerdem wurde noch bestimmt die Drehung: 0.7242 g gereinigtes luftr. Calciumsalz, entsprechend 0.5853 g Säure, C₆H₁₀O₇, kalt aufgenommen in 1 ccm 20-proz. Salzsäure, dann verdünnt auf 16 ccm, ergeben bei I = 2 dm a = -1.0°, folglich gef. für die Säure [α]_D = -13.7° (bei Boutroux, l. c., S. 566, -14.5°).

Endlich entdeckte ich erst nachträglich, daß ich vom »Oxygluconate de Calcium par la bactérie du Sorbose« noch ein Original-Präparat Bertrands besaß, welches er mir schon im Jahre 1904 übersandt hatte, so daß der direkte Vergleich der Salze von beiderlei Herkunft jeglichen Zweifel beseitigen konnte; mit Rücksicht auf die außerordentliche Labilität der freien Säure verdient hierbei besondere Betonung die hervorragende Beständigkeit des Calciumsalzes: Bertrands Präparat ist jetzt nach 18 Jahren noch völlig unverändert, ebenso wie mein erstes, vor 2 Jahren gewonnenes Produkt.

Zu benennen wird die Säure jetzt wohl richtiger sein: 5-Keto-d-glykonsäure.

¹⁾ A. ch. [6] 21, 567 [1890].

²⁾ Abhandlung von Bertrand, A. ch. [8] 3, 284 [1904].

³⁾ C. r. 102, 924 [1886].

In folgenden Abschnitte III wird gezeigt, daß meine Keto-rhamnonsäure¹⁾, entgegen der früheren Annahme, das CO ebenfalls in 5-Stellung enthält, und hieraus scheint sich eine höchst merkwürdige Analogie zwischen der Wirkung des Sorbose-Bacteumus und derjenigen der Salpetersäure zu ergeben: *d*-Glykose sowie *l*-Rhamnose enthalten die beiden OH am 5- und 4-Kohlenstoffatom auf der gleichen Seite gegenüber der C-Kette; in der α -Galactoheptonsäure dagegen (welche mit Salpetersäure in den entsprechenden Aldehyd übergeht) stehen die beiden fraglichen OH (hier am 6- und 5-Kohlenstoffatom) auf entgegengesetzter Seite (vergl. hierzu Bertrand, I. c., S. 202—203). Ich vermute deshalb, daß die α - und β -Glykoheptonsäuren unter ähnlichen Bedingungen 6-Keto-Säuren liefern werden, deren Abscheidung vielleicht auch mittels eines schwerlöslichen Calciumsalzes ermöglicht werden könnte, was ich demnächst prüfen will.

Zur Umwandlung des 5-keto-*d*-glykonsauren Calciums in die freie Säure dient doch besser Schwefelsäure als Oxalsäure; aber auch sie ermöglicht keine quantitative Umsetzung (weil nicht erwärmt werden darf!), wenn man einen Überschuß von Schwefelsäure vermeiden will.

Die freie 5-Keto-*d*-glykonsäure liefert langsam ein schwerlösliches Semicarbazon-Semicarbazidsalz (vergleichbar den Phenylhydrazin-Derivaten der Luxuronsäure von Bergmann²⁾): 3 g ziemlich dicker Säuresyrup (von etwa 70% Gehalt), aufgenommen in 12 ccm Natriumacetat 1:5, ergaben nach Einröhren von 2 g kryst. salzaurem Semicarbazid sehr langsam, erst nach etwa 12 Stdn. beginnend, innerhalb 14 Tagen eine voluminöse Ausscheidung (mikroskopische Nadelchen, vielfach zu dichten Würzchen vereinigt), beim Absaugen mit Wasser gewaschen. Das Produkt verfärbt sich von 170° an und erreicht gegen 200° zu kleinen Klumpen ohne eigentliches Abschmelzen; sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, auch in heißem Wasser, sowie in kalter Kalilauge.

0.1242 g (vak.-trockn.) Sbst.: 0.1381 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.0971 g Sbst.: 22.5 ccm N (20°, 739 mm).

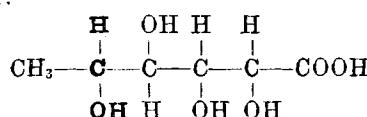
C₈H₁₈O₈N₆. Ber. C 29.44, H 5.56, N 25.77.
Gef. » 30.33, » 5.80, » 25.33.

III. Konstitution der Keto-rhamnonsäure.

Das Lacton dieser Säure liefert (bei Zimmertemperatur) schon mit $1/10\text{-}n$.Jodlösung und $1/10\text{-}n$.KOH eine kleine Menge von Jodoform, wesentlich mehr aber bei Anwendung von *n*-Jodlösung und $1/2\text{-}n$.KOH³⁾. Hr. Wingler hat auf meine Veranlassung schon damals auch die Rhamnose selbst in gleicher Richtung geprüft mit dem Ergebnisse, daß es in diesem Falle nur bei

¹⁾ B. 55, 83 [1922]. ²⁾ B. 54, 1362 [1921]. ³⁾ B. 55, 500 [1922].

Anwendung von Normallösungen zu mäßiger Jodoform-Bildung kommt und überdies sehr langsam im Verlauf einiger Tage. Besonders scharf erkennbar wird aber nach neuer Beobachtung der Unterschied, wenn man die Jodoform-Probe in der sonst häufig benutzten Form ausführt (Sbst. + J-JK-Lösung, dann tropfenweise gewöhnliche Kalilauge bis zur Hellelfärbung): a) Keto-rhamnonlacton sofort massenhaft Jodoform, b) Rhamnose klar bleibende Lösung. Dieser Befund schien doch anzudeuten, daß in dem Keton das CO direkt am CH₃ haftet, also die 5-Stellung einnimmt (entgegen meiner früheren Auffassung betr. 2-Stellung). Dafür spricht auch die oben in Abschnitt I. erwähnte Auffindung der *L*-Trioxyglutarsäure als Nebenprodukt der Ketonsäure und namentlich das jetzt zu beschreibende Verhalten der Keto-rhamnonsäure bei der Reduktion: Wenn CO die 2-Stellung hätte, müßte dabei (neben Rhamnonsäure) *L*-Isorhamnonsäure entstehen; tatsächlich erhält man aber eine (meines Wissens) völlig neue Verbindung, welche sein wird:



Das Keto-rhamnonlacton wird in der ber. Menge $\frac{1}{5}\text{-n}$. Natronlauge gelöst, $\frac{1}{4}$ Stde. gewartet behufs völligen Verschwindens der Lactonbindung (damit diese nicht Anlaß geben kann zur Zuckerbildung), die farblos gebliebene Lösung mit CO₂ gesättigt und allmählich unter ständigem Durchleiten eines schwachen CO₂-Stromes¹⁾ und häufigem Umschwenken mit 20 Tln. 3-proz. Natriumamalgams (bezogen auf das Lacton) beschickt; die Hauptmenge des letzteren wird sehr rasch verbraucht ohne sichtbare II-Entwicklung, der Rest innerhalb 5—6 Std. unter gleichzeitigem Verschwinden der Fehling-Reaktion. Dann wird auf ein passendes bestimmtes Volumen verdünnt, in einem abgemessenen Teile das Natrium möglichst genau (am besten als Cl Na) bestimmt, zur Hauptlösung die ber. Menge Schwefelsäure gegeben, verdampft bis zum dünnen Krystallbrei, dieser nach völligem Erkalten und möglichst weitgehendem Erstarren zerkleinert, im Kolben mit einem genügend großen Volumen von 85-proz. Alkohol übergossen und unter öfterem Umschwenken mindestens 6 Std. digeriert. Verdunstung der abgesaugten Lösung (bei 35°) bis zum dünnen Sirup

¹⁾ Die etwaige Bildung von etwas Natriumformiat als Nebenprodukt (nach Lieben, M. 16, 211 [1895]) schadet im gegebenen Falle nichts.

und nachheriges Stehenlassen desselben an der Luft führt bald zum Beginn der Krystallisation; letztere wird jedoch erst in einer Anzahl von Tagen möglichst ergiebig (fast 50% des Ausgangsmaterials)¹⁾. Das abgesaugte, mit absol. Alkohol gewaschene, lufttrockne Rohprodukt wird einmal aus heißem 85-proz. Alkohol (auf 1 g je 3 ccm) umkrystallisiert: meist Säulen; bei langsamer Verdunstung einer entsprechend konzentrierten wäßrigen Lösung entstehen prächtige derbe Tafeln (mit anscheinend rechtwinkliger Basis), wovon einzelne 10 mm lang und 2.5 mm breit, andere 6 mm lang und 4 mm breit waren; neutral; Schmp. 152°.

0.141 g (exsiccator-trockn.) Sbst.: 0.235 g CO₂, 0.0802 g H₂O
 $C_6H_{10}O_5$, Ber. C 44.44. II 6.22.
 Gef. » 44.52. » 6.23.

0.3334 g Sbst. + 1 Tropfen Phenol-phthalein bei schließblichem Erhitzen 20.5 ccm 1/10-n. Lauge; gef. Äqu.-Gew. 162.6, ber. 162.1.

Drehung: I. 0.3936 g vak-trockn. Lacton in 16 ccm H₂O sofort nach der Auflösung (bei 1 = 2): $\alpha = -4.2^\circ$, folglich $[\alpha]_D = -84.9^\circ$; keine rasche Abnahme, erst nach 16 Stdn. $\alpha = -2.48^\circ$, jetzt $[\alpha]_D = -50^\circ$. — II. 0.2153 g Lacton in 16 ccm (bei 1 = 1) $\alpha = -1.18^\circ$ (anfangs), folglich $[\alpha]_D = -87.7^\circ$, demnach etwa doppelt so groß als beim *l*-Rhamnonsäure-lacton ($= -38^\circ$) und erheblich höher als beim *l*-Isorhamnonsäure-lacton ($= -62^\circ$). — Dagegen zeigt eine Lösung meines Lactons in Natronlauge nach kurzer Zeit Rechtsdrehung, deren Größe wesentlich geringer ist als beim Lacton.

Kalium-, Natrium- und Barium-Salz sind amorph. Vorzüglich krystallisieren aber das Brucin-Salz sowie das Phenyl-hydrazid und das einfache Hydrazid.

Brucin-Salz: Lacton + Wasser + ber. Brucin auf mäßig kleines Volumen verdampft, dann zur freiwilligen Verdunstung, langsam (in einigen Tagen) prächtige Kruste von derben Tafeln (vielfach noch größer als die des Lactons; vergl. oben).

0.6372 g fein zerriebenes Salz bei 100° rasch 0.1134 g oder 17.80% H₂O: ber. für $C_6H_{12}O_6$, Brucin + 7 H₂O 18.0% H₂O; also Wassergehalt wie beim Salze der *l*-Rhamnonsäure²⁾, letzteres aber »bei längerem Erhitzen auf 100° nicht erweichend« (I. c.), während obiges Salz bei der Wasserbestimmung wesentlich gesintert war und dann im Capillarrohr bei 132° völlig schmolz (lufttr. Salz zeigt im Capillarrohr sogar schon bei 70° Andeutung von Erweichen); der Schmp. ist zugleich Unterscheidungsmerkmal vom Salze der *l*-Iso-rhamnonsäure, dessen Schmp. 163°³⁾. — Bei längerer (vielwöchiger) Aufbewahrung verwittert das neue Salz allmählich.

Phenyl-hydrazid: 1 g Lacton + 8 ccm 95-proz. Alkohol + 1 ccm frisch destilliertes Phenyl-hydrazin geben durch kurzes Eintauchen in warmes Wasser klare Mischung, dann über Nacht Kruste von dichten

¹⁾ Die Mutterlauge, welche überwiegend aus *l*-Rhamnonsäure bestehen wird, bedarf noch der Erledigung.

²⁾ B. 46, 671 Anm. [1913].

³⁾ E. Fischer und Herborn, B. 29, 1964 [1896].

Wärzchen (derbe Nadeln), innerhalb einiger Tage wesentlich vermehrt, durch Absaugen und Waschen mit absol. Alkohol völlig farblos werdend; Schmp. 152°, insofern übereinstimmend mit dem Derivate der *l*-Iso-rhamnonsäure; letzteres soll aber nach E. Fischer und Herborn (l. c., S. 1965) »in Wasser leicht löslich« sein; mein Produkt ist dagegen in der Kälte recht schwer löslich: eine kochend bereitete Lösung 1:47 blieb wohl 1 Stde. nach dem Erkalten noch klar, erwies sich aber doch als übersättigt, sie reagierte sofort auf Impfung und Reiben der Wand; bei dieser Verdünnung war andererseits die Drehung (und folglich auch die Stellung des α -OH nach Hudson) nicht sicher zu ermitteln, deshalb wurde noch berichtet das:

Hydrazid: 2 g Lacton in 35 ccm 85-proz. Alkohol durch Erhitzen am Rückfluß gelöst, dann + 1 ccm ca. 90-proz. Hydrazin-hydrat, 5 Min. am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten zur langsamen Verdunstung über Schwefelsäure gestellt, geben reichlich Kugelwarzen (dichte Nadelbüschel); nach Verdunstung auf etwa $1/2$ Volumen abgesaugt, mit 85-proz. Alkohol gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, Schmp. 155—156°; leicht löslich in Wasser.

Bei $c = 7.2225$ (in Wasser), $l = 2$ war $\alpha = +2.2^\circ$, also $[\alpha]_D = +15.2^\circ$.

Nach van Marle¹⁾ gilt aber Hudsons Phenylhydrazid-Regel auch für die Hydrazide der Polyoxy-säuren, wenn man sie in wäßrigen Lösungen untersucht, wonach der obige Befund der Rechtsdrehung als Hauptbeweis gegen das Vorliegen von *l*-Iso-rhamnonsäure zu gelten hat.

Bezüglich der Benennung der neuen Säuren $C_6H_{12}O_6$ hatte ich die Absicht, unter Erweiterung des »Epi«-Begriffes den Namen 5-Epi-*l*-rhamnonsäure vorzuschlagen, namentlich weil noch eine Anzahl von Methyl-pentosen zu erwarten ist, bei welchen dann ähnlich verfahren werden könnte. Hr. Kollege Freudenberg, mit dem ich die Sache besprach, hält dies für bedenklich und meint, man sollte die noch zu benennenden Methyl-pentosen auf die konfigurations-zugehörigen Hexosen beziehen und ihnen die Endung »... eose« (nach Rhodeose) geben; in diesem Falle wäre mein Reduktionsprodukt aus Keto-rhamnonlacton »*l*-Guleon-säure«²⁾; ich stelle die beiderlei Vorschläge zur Erwägung.

IV. Lävulose-carbonsäure.

Hier bedürfen einige alte Angaben von mir und Düll³⁾, namentlich aber eine von Nef⁴⁾ (betr. Konfiguration) der Berichtigung.

¹⁾ Dissertat. Leiden 1919, S. 119; C. 1921, III 523.

²⁾ »*l*« — gemäß Freudenberg, B. 55, 1343, 1348 Anm. [1922].

³⁾ B. 23, 449 [1890] — Düll, Dissertat. Basel 1890, S. 13.

⁴⁾ A. 376, 55 Anm. [1910]. — Die dort angekündigte Abhandlung von Rose konnte ich nicht auffinden.

Das Phenyl-hydrazid kann doch direkt aus dem Sirup der Roh-Säuren gewonnen werden, wenn man denselben mäßig mit 85-proz. Alkohol verdünnt, Phenyl-hydrazin zufügt und im verschlossenen Kolben länger stehen läßt: In 8—12 Tagen Krystallkuchen, beim Absaugen mit 95-proz. Alkohol zu waschen; am besten zuerst umzukristallisieren aus kochendem 50-proz. Alkohol (auf 1 g je 3 ccm), dann nochmals aus 15 Thl. kochenden Wassers unter Entfärbung mit Blutkohle: farblose, derbe, scharfkantige Säulen; jetzt in kaltem Wasser schwer löslich; eine heiß bereitete Lösung 1:25 bleibt wohl einige Stunden klar, kann aber bei zufälligem Sinken der Zimmertemperatur noch eine Ausscheidung geben; Schmp. glatt 187° , auch Bülow's Eisenreaktion normal.

Bei $c = 1.798$ g (in Wasser) und $I = 2$ war $\alpha = -2.83^{\circ}$, gef. $[\alpha]_D = -29.5^{\circ}$.

Diese Links-Drehung bedeutet aber das gerade Gegenteil von Nefs Annahme betr. Stellung des α -OH; außerdem machen es meine neueren Beobachtungen höchst unwahrscheinlich, daß »die Blausäure durchaus asymmetrisch von der Lävulose aufgenommen wird«; es dürften vielmehr zwei Säuren nebeneinander entstehen.

309. K. Fajans: Zu meiner Arbeit: »Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen«¹⁾.

[Aus d. Phys.-chem. Abteilung d. Chem. Laboratoriums d. bayer. Akademie d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 6. Juli 1922.)

Die in der genannten Abhandlung angegebenen Bildungsenergien der Atombindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind in einigen Arbeiten²⁾ zu weiteren Betrachtungen herangezogen worden, wobei aber die Unsicherheit, die ich den betreffenden Zahlen zugeschrieben habe, nicht immer genügend beachtet wurde. Da andererseits meine Ausführungen einer nicht gerechtfertigten Kritik³⁾ unterzogen worden sind, erscheint es für geboten, hier nochmals auf den Gegenstand einzugehen.

¹⁾ B. 53, 643 [1920].

²⁾ W. Hückel, B. 53, 1277 [1920]; F. Martin und O. Fuchs, Z. El. Ch. 27, 151 [1921]; M. Polanyi, ebenda, S. 149; W. Swientoslawski, Bl. [4] 29, 496 [1921].

³⁾ A. v. Weinberg, B. 53, 1347, 1353, 1519 [1920]; A. Thiel, ebenda, S. 1378; W. Herz, Ch. Z. 45, 422 [1921].