

94
15.

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXV. HEFT 13.

**386. Otto Ruff: Ueber den Abbau der Rhamnon- und Iso-
saccharin-Säure.**

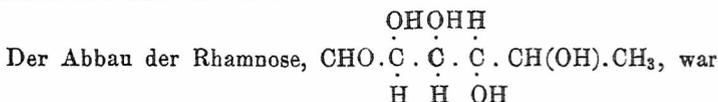
BERLIN 1902.

388. Otto Ruff: Ueber den Abbau der Rhamnon- und Iso-
saccharin-Säure

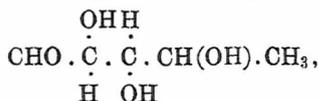
(Gemeinschaftlich mit den HHrn Hugo Kohn, Adolf Meusser und
Arthur Franz).

(Eingegangen am 21. Juni 1902; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Schon wiederholt habe ich über den Abbau von Zuckern resp. deren Säuren durch Wegoxydation des Carboxyls berichtet, welcher bis jetzt zur Synthese der Galactoarabinose, *d*-Arabinose, *d*-Lyxose, *d*-Xylose, *l*-Xylose, *d*-Erythrose, *l*-Erythrose und *l*-Threose geführt hat. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Verfahren, welches bei den höher molekularen Zuckern zu befriedigenden Ausbeuten (*d*-Arabinose und *d*-Lyxose bis zu 25 pCt. der Theorie)¹⁾ führt, bei den niedrigeren in Folge der grossen Empfindlichkeit dieser Zucker und in Folge zu vieler Nebenreactionen auf grosse Schwierigkeiten stösst. Um den Verlauf der Reaction auch bei anders gebauten Zuckern kennen zu lernen, haben wir jetzt den Abbau der Rhammonsäure und der Iso-saccharinsäure unternommen.



von Emil Fischer²⁾ bereits früher nach dem Verfahren von Wohl durchgeführt und dabei die gebildete Methyltetrose,



in Form ihres Phenylsazons charakterisirt worden; durch die Oxydation derselben ermittelte E. Fischer die Configuration der *d*-Weinsäure.

¹⁾ Neuberg und Wohlgemuth bemerkten (Zeitschr. f. physiol. Chem. 35, 31), dass die nach meinem Abbaufahren erzielten Ausbeuten an *d*-Arabinose schwankend seien; es kann dies nur darauf zurückzuführen sein, dass aus den Calciumsalzen die gebildete Arabinose nicht immer vollständig mit Alkohol herausgelöst wurde. Ich möchte meine erste Vorschrift zur Darstellung der *d*-Arabinose (diese Berichte 32, 553 [1899]; 33, 1799 [1900], Anm. 6) deshalb dahin ergänzen, dass die Calciumsalze nach dem ersten Auskneten mit Alkohol, anstatt mit Bleischrot geschüttelt, nochmals in wenig Wasser gelöst und dann wieder mit Alkohol ausgeknetet werden — ein Verfahren, welches so oft wiederholt wird, bis die alkoholischen Extracte beim Eindampfen kein erhebliches Reductionsvermögen mehr zeigen. Die vereinigten Auszüge werden alsdann im Vacuum zum Syrup verdampft, und diesem wird durch wiederholtes Auskochen mit 90-procentigem Alkohol die Arabinose definitiv entzogen.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 29, 1381 [1896].

auf 1 Mol Rhamnonsäure $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff berechnet waren. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen bei gew. Temperatur begann heftige Kohlensäure-Entwicklung und Auftreten eines an Brotteig erinnernden Geruchs. Die Reaktionsflüssigkeit wurde im Vacuum bei ca. 50° eingedampft, und es resultirte ein dunkelgefärbter Syrup, welchem durch mehrmaliges Auskneten mit absolutem Alkohol (jedesmal bis zum Festwerden der Salze) die entstandene Methyltetrose entzogen wurde. Die vereinigten alkoholischen Extracte wurden im Vacuum zum Syrup eingedampft, mit ca. 50 ccm absolutem Alkohol aufgeköcht und von den weissen, am Kolben festsitzenden Flocken abgegossen. Die Titration der Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung ergab ein Reductionsvermögen, entsprechend 35.5 g Traubenzucker = ca. 16 pCt. der theoretisch zu erwartenden Methyltetrose, unter der Voraussetzung, dass das Reductionsvermögen der Methyltetrose nahezu dasselbe ist, als dasjenige eines gleichen Gewichtes Traubenzucker. Zur Darstellung des

Benzylphenylhydrazons

giebt man diese alkoholische Zuckerlösung mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin — in absolutem Alkohol gelöst — zusammen, erhitzt auf dem Wasserbade und giebt in der Hitze das dreifache Vol. Wasser zu. Dabei scheidet sich ein Oel ab, welches nach 36-stündigem Stehen bei gew. Temperatur in strahlenförmig angeordneten Nadeln erstarrt. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, streicht die Krystalle auf Thon, wäscht mit Benzol oder Ligroin, und erhält so ein rein weisses Hydrazon. Sollte die Flüssigkeit noch stark reduciren, so wird sie von Neuem titirt, mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin versetzt und am Rückflusskühler $1\frac{1}{2}$ Stunde lang geköcht, wodurch noch weitere Mengen von Hydrazon erhalten werden. Auf diese Weise erhielt ich aus 35 g des oben titirten Zuckers 27 g reines Hydrazon = 31 pCt. der Theorie (auf Methyltetrose berechnet).

Das Benzylphenylhydrazon, viermal aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt bei $96-97^{\circ}$ (corr.). Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Benzol und Wasser. Aus viel Wasser lässt es sich umkrystallisiren. Beim langsamen Verdunsten aus Alkohol wird es in centimeterlangen Nadeln erhalten.

Zur Analyse und Bestimmung des Drehungsvermögens wurde das Product bei 70° im Vacuum getrocknet und ergab folgende Zahlen:

0.1801 g Sbst.: 0.4539 g CO_2 , 0.1149 g H_2O . — 0.2026 g Sbst.: 15.4 ccm N (15° , 759 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.75, H 8.95, N 7.06.
Gef. » 68.74, » 9.00, » 7.14.

Die optische Bestimmung in 96-procentiger Lösung ergab:

$$\alpha_{\text{Weiss-Licht}}^{20} = -0.68^{\circ};$$

daraus berechnete sich:

$$[\alpha_{\text{Weiss-Licht}}^{20}] = -6.5 (c = 9.04 \text{ pCt.}; d = 1.153).$$

Methyltetrose.

Das Hydrazon wurde nach der von Ruff und Ollendorf ausgearbeiteten Methode mit Formaldehyd gespalten. 5 g des Hydrazons wurden mit 10 ccm frisch destillirter, 40-procentiger Formaldehydlösung übergossen und in's Wasserbad gestellt, bis sich das Formaldehydbenzylphenylhydrazon ölig zu Boden gesetzt hatte; letzteres wurde in Aether aufgenommen, dann die wässrige Zuckerlösung auf dem Wasserbade eingedampft, wiederholt mit absolutem Alkohol aufgenommen und wieder eingedampft, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden war. Dabei resultirte schliesslich ein gelblich gefärbter Syrup, der sich in Alkohol vollständig löst, stark süss schmeckt und links dreht.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurde der Syrup im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid bei 70^o getrocknet. Derselbe zeigt Multirotation.

$$\alpha_{\text{D}}^{20} \text{ nach der Bereitung} = -2.5^{\circ}; [\alpha_{\text{D}}^{20}] = -30.5^{\circ}$$

$$\alpha_{\text{D}}^{20} \text{ nach 40 Std constant} = -1.3^{\circ}; [\alpha_{\text{D}}^{20}] = -16.35^{\circ}$$

$$(c = 9.47; d = 0.836^{\circ}) \text{ in 96-procentigem Alkohol.}$$

In wässriger Lösung betrug die Enddrehung ungefähr -5.1° .

Der Syrup war trotz einjährigen Stehens über Phosphorsäureanhydrid im Vacuum, trotz wiederholten Aufnehmens in absolutem Alkohol und Wiederverdunstenlassens desselben, trotz Abkühlung mit flüssiger Luft nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Der Zucker giebt, in Wasser gelöst, mit diazobenzolsulfosäurem Natrium versetzt, deutliche Violetfärbung, ist also eine Aldose.

Das Hydrazon kann auch nach der von A. Herzfeld¹⁾ empfohlenen Methode mittels Benzaldehyds gespalten werden; dabei erhält man das von Philips²⁾ beschriebene Benzaldehydbenzylphenylhydrazon vom Schmp. 111^o als Nebenproduct.

Methyltetrosazon.

Das Osazon der Methyltetrose wurde schon von E. Fischer dargestellt. Wir bereiteten dasselbe nach der von diesem angegebenen Methode mit der kleinen Umänderung, dass wir das Oel, welches sich

¹⁾ A. Herzfeld, diese Berichte 28, 442 [1895].

²⁾ Philips, Ann. d. Chem. 252, 289.

nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen im Wasserbade abschied, in wenig heissem Alkohol aufnahmen und noch heiss mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzten. Beim Erkalten krystallisirte sofort das Osazon in gelben Nadelchen, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol den Schmp. 172—173^o constant behielten, während Fischer ¹⁾ den Schmp. 171—174^o (corr.) angiebt.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0.154² g Sbst.: 23.74 ccm N (17^o, 764 mm).

C₁₇H₂₀O₂N₄. Ber. N 17.94. Gef. N 18.06.

Eine Bestimmung des Drehungsvermögens konnte wegen der starken Färbung der Lösung nicht ausgeführt werden. Auch die von C. Neuberg ²⁾ empfohlene Methode der Reinigung mit Pyridin führte zu keinem heller gefärbteren Product

Aethylmercaptal der Methyltetrose.

1 g des über das Hydrazon gereinigten Zuckers wurde in der gleichen Menge starker Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) gelöst und unter Eiskühlung genau nach der Vorschrift von E. Fischer ³⁾ mit der berechneten Menge Aethylmercaptan versetzt. Nach einigen Minuten kräftigen Schüttelns erstarrte die ganze Menge unter Rothfärbung zu einem Krystallbrei. Das auf Thon gestrichene Product zeigte nach viermaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den constanten Schmp. 108—109^o. Das reine Product ist weiss, geruchlos und fast geschmacklos. Es krystallisirt in feinen Nadeln, bei langsamem Verdunsten des Wassers lassen sich centimeter lange Nadeln erhalten. Ausbeute: 1.5 g reinen Materials.

0.1875 g Sbst.: 0.3640 g BaSO₄.

C₉H₂₀O₃S₂. Ber. S 26.66. Gef. S 26.73.

Das Mercaptal ist auch in verdünnter Natronlauge löslich, entsprechend den schwach sauren Eigenschaften, welche E. Fischer an den Mercaptalen hervorhebt.

Methyltetransäure.

10 g Hydrazon wurden, wie oben beschrieben, in Zucker verwandelt und 3.7 g des resultirenden Syrups mit 7.5 g Brom oxydirt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das überschüssige Brom weggekocht, der Bromwasserstoff durch Silberoxyd und das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit im Vacuum krystallisirte das Lacton der

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 29, 1381 [1896].

²⁾ C. Neuberg, diese Berichte 32, 3384 [1899].

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 674 [1894].

Säure in feinen Nadelchen, die sich in Benzol, Aether, Chloroform ziemlich schwer, in Alkohol und Essigäther sehr leicht lösen und bei 120—121° (corr.) schmelzen. Ausbeute 2.9 g.

Will man das Lacton direct durch Oxydation des bei dem Abbau erhaltenen Rohzuckersyrups mit Brom erhalten, so muss man das syrupöse Oxydationsproduct mit Chloroform oder Benzol wiederholt auskochen, um eine befriedigende Ausbeute zu erhalten. Zur Analyse wurde das Product über Schwefelsäure getrocknet.

0.2000 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.1301 g H₂O.

C₅H₈O₄. Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 45.20, » 5.77.

Die wässrige Lösung des Lactons reagirt leicht sauer, doch die Bildung der freien Säure kann nur in geringem Maasse erfolgen, da keine Multirotation zu beobachten ist und sich das Lacton aus wenig Wasser sogar unverändert umkrystallisiren lässt. Das Drehungsvermögen war stets 10 Minuten nach der Bereitung der Lösung constant. In wässriger Lösung ausgeführt, beobachteten wir folgende Werthe: $\alpha_D^{20} = -2.84^\circ$; daraus ergibt sich $[\alpha]_D^{20} = -47.5^\circ$ im Decimeter Rohr

(c = 5.9 pCt., d = 1.0138).

Zur Charakterisirung der Säure eignet sich am besten das Brucinsalz und das Phenylhydrazid.

Anorganische Salze

stellten wir durch Kochen des Lactons in wässriger Lösung mit den Carbonaten des Cadmiums, Baryums, Calciums und Kupfers dar. Von allen diesen krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung nur das Kupfersalz in dünnen, langen Nadeln, doch eignet sich auch dieses nicht zur Charakterisirung der Säure und zur Analyse, da es sich bei zu starkem Eindampfen auf dem Wasserbade leicht zersetzt und Kupferoxyd ausscheidet. Die übrigen Salze werden beim Verdunsten im Vacuum als amorphe Massen fest.

Das Baryumsalz

erhielten wir durch Verreiben der erstarrten Masse mit absolutem Alkohol krystallinisch. Nach dem Trocknen bei 70° im Vacuum analysirten wir es, wobei sich für das Baryum aber keine genaueren Resultate ergaben.

0.2048 g Sbst.: 0.2097 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

(C₅H₉O₅)₂Ba. Ber. C 27.58, H 4.14.

Gef. » 27.93, » 3.99.

Brucinsalz der Methyltetronsäure.

2 g Lacton wurden in 50 ccm Wasser gelöst und kochend heiss mit Brucin neutralisirt, bis die Flüssigkeit bleibende alkalische Re

action zeigte. Nach dem Erkalten wurde die überschüssige Base durch fünfmaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Brucinsalz krystallisirt sehr leicht und wird sofort in weissen Nadeln erhalten. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol bei 145° , bei raschem Erhitzen bei 150° unter Braunfärbung und Zersetzung. Es ist unlöslich in Essigäther, Aether, kaltem Chloroform, Aceton, wenig löslich in absolutem Alkohol und heissem Chloroform, sehr leicht löslich in Wasser.

0.1904 g Subst. (bei 50 g im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet): 0.1174 g H_2O , 0.4155 g CO_2 .

$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_5H_{10}O_5 + H_2O$. Ber. C 59.78, H 6.76.
Gef. » 59.52, » 6.90.

0.2211 g Subst. verloren bei 70° im Vacuum 0.0072 g H_2O .
1 H_2O . Ber. 3.25 Gef. 3.20.

Auch mit anderen Alkaloiden, wie Strychnin, Morphin, Cinchonin, giebt die Säure gut krystallisirende Salze.

Das Phenylhydrazid

entsteht, wenn man die Säure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin $1\frac{1}{2}$ Stunden lang im Wasserbad erwärmt, die Lösung auf dem Wasserbade eindampft und den Rückstand mit Essigäther extrahirt, in schneeweissen, seidenglänzenden Blättchen, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Essigäther den constanten Schmp. 169° (corr.) zeigen.

0.1845 g Subst. (im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet): 18.59 ccm N (15° , 750 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.72.

Versuche zur Darstellung des entsprechenden

Methylerythrits

durch Reduction des Zuckersyrups mit Natriumamalgam führten nicht zum Ziel.

Abbau der Isosaccharinsäure.

(Ausgeführt von den HHrn. Adolf Meusser und Arthur Franz.)

Die directe Oxydation der Isosaccharinsäure mit Bleisuperoxyd, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Eisensalzen giebt nur geringe Ausbeuten an Zucker. So erzeugte die berechnete Menge des letztgenannten Oxydationsmittels bei Anwendung von 100 g Isosaccharinsäure ein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, welches dem von 3 g Traubenzucker entsprach; die berechnete Menge Kaliumpermanganat erzeugte ein solches von ca. 2 g. Auch das Calciumsalz eignet sich in Folge seiner geringen Löslichkeit

nicht zur Oxydation; dagegen führte uns das Bleisalz zum Ziel. Zum Zwecke der Oxydation verfahren wir, wie folgt.

15 g Isosaccharin wurden mit überschüssigem Bleicarbonat eine halbe Stunde lang gekocht, filtrirt und mit 200 ccm Wasserstoffsperoxyd versetzt, d. h. so viel, dass einem Mol. Säure $1\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff entsprach. Nach Zusatz von 5 ccm Eisenacetatlösung (5 pCt. Eisen) begann binnen Kurzem schwache Kohlensäureentwicklung, die sich wenig verstärkend, mehrere Stunden andauerte. Zugleich trat Trübung der Flüssigkeit und Abscheidung von Blei- und Eisen-Salz ein. Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtrirt und im Vacuum bei 40° zum dicken Syrup eingedampft. Dieser wurde mit absolutem Alkohol ausgeknetet, bis die Salze pulvrig waren. Dies Verfahren wurde wiederholt. Die vereinigten, klar filtrirten, alkoholischen Lösungen wurden wieder bei 40° im Vacuum eingeengt. Der verbleibende Syrup enthielt nun noch viel verunreinigende Bleisalze. Zu deren Entfernung war es nöthig, den Syrup in 50 ccm absolutem Alkohol zu lösen, aufzukochen und die alkoholische Flüssigkeit durch Filtration vom abgeschiedenen Salze zu trennen. Eine aus 15 g Isosaccharin gewonnene Zuckerlösung besass ein Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, dass es demjenigen von 2.5 g Traubenzucker entsprach; sie reducirte schon in der Kälte.

Zur Charakterisirung des gebildeten Zuckers wurde zunächst dessen spezifische Drehung in alkoholischer Lösung bestimmt. Sie ergab

$$[\alpha]_D^{20} = 6 - 36^{\circ};$$

darnach war der Zucker linksdrehend.

Mit diazobenzolsulfonsaurem Natrium¹⁾ zeigte derselbe keine Violetfärbung; damit war nach E. Fischer und Peuzold die Abwesenheit der Aldehydgruppe erwiesen.

Osazon des Pentantriolons.

0.63 g aus alkoholischer Lösung durch Eindampfen gewonnener Zucker wurde in 18 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2 g Phenylhydrazin in 2.0 g Eissessig und 8 ccm Wasser versetzt, stehen gelassen. Schon nach 24 Stunden schieden sich beträchtliche Mengen eines braunen Oeles ab. Nach 1—2 Tagen ist die Osazonbildung beendet und die grösste Menge des Oeles krystallinisch erstarrt; wenn nicht, wird es mit Essigsäure-haltigem Wasser durchgeknetet und in den Eisschrank gestellt. Die harte Masse wird auf

¹⁾ Diese Reaction kam hier allein in Betracht, da die übrigen zu diesem Zweck empfohlenen Mittel theils nicht hinreichend einwandfrei, theils bei der Empfindlichkeit des Zuckers nicht anwendbar waren.

Thon unter Zusatz von Lignoïn zum feinen Pulver zerrieben und mit 2—3 g eiskaltem Benzol, dann mit Lignoïn gewaschen und endlich aus der 20-fachen Menge heissen Benzols umkrystallisirt. Beim Abfiltriren des krystallisirten Osazons wäscht man mit Benzol und Lignoïn nach, bis das Osazon hellgelb geworden ist.

Das so hergestellte Präparat besteht aus feinen Nadelchen, welche Krystallbenzol enthalten, das sich durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Paraffin, dann bei 80° leicht entfernen lässt. Es schmilzt bei 125°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton, Chloroform, löslich in Benzol, unlöslich in Lignoïn, Petroläther. In alkoholischer Lösung liess sich keine Drehung des polarisirten Lichtes beobachten.

0.1997 g Sbst.: 0.4784 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.1300 g Sbst.: 20 ccm N (25°, 767 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₂. Ber. C 65.38, H 6.41, N 17.94.
Gef. » 65.35, » 6.59, » 17.54.

Zur Darstellung des

Benzyphenylhydrazons des Pentantriolons

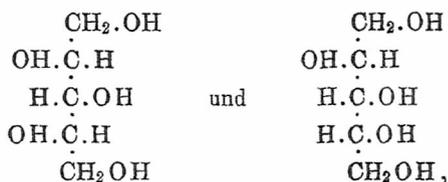
wird zur alkoholischen Lösung des Zuckers die berechnete Menge Benzyphenylhydrazin gegeben und dann so viel Wasser zugesetzt, dass die Flüssigkeit eben noch klar bleibt. Das Gemisch wird zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird von dem abgeschiedenen Harze abgegossen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte wird das krystallisirte Hydrazon abfiltrirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge können noch kleine Mengen des Hydrazons erhalten werden, ebenso durch sehr häufiges Auskneten des oben erwähnten Harzes mit Benzol und Lignoïn auf Thon. Das rohe Hydrazon wird aus Benzol und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt, wobei man es in schwach gelb gefärbten Nadeln erhält, die bei 124—126° (corr.) schmelzen und sich gegen 200° zersetzen. Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. In kaltem Wasser ist es ganz unlöslich, ziemlich leicht in heissem; es wird daher am besten aus Wasser umkrystallisirt.

0.3050 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 767.5 mm).

C₁₈H₂₂O₃N₂. Ber. N 8.92. Gef. N 9.34.

In einer 5-procentigen Lösung konnte eine Einwirkung auf das polarisirte Licht nicht beobachtet werden. Leider war die Ausbeute an Hydrazon so gering, dass eine Spaltung desselben nicht ausgeführt werden konnte.

Das Oxim des Zuckers konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Durch Reduction der Ketose mit Natriumamalgam wurden die beiden Pentaerythrite erhalten:



deren Trennung indessen nicht auszuführen war, da sie weder als solche, noch in Form ihrer Acetale krystallisirt zu erhalten waren.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.