

405. Emil Fischer: Ueber den Volemit, einen neuen Heptit.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor 5 Jahren hat Hr. E. Bourquelot ¹⁾ in einem Hut-Pilz, *Lactarius volemus*, eine krystallisirte Substanz aufgefunden, welche er Volemit nannte, und welche ihm isomer mit dem Mannit zu sein schien.

Da die Beschreibung derselben in einer dem Chemiker sehr schwer zugänglichen Zeitschrift erfolgte, so war sie meiner Aufmerksamkeit gänzlich entgangen. Ich wurde deshalb freudig überrascht, als mir Hr. Bourquelot vor einigen Wochen nicht allein die betreffende Abhandlung, sondern auch 10 g seines kostbaren Präparates zur Untersuchung übersandte und sage ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank. Da die Elementaranalyse über die Formel der mehrwerthigen Alkohole wegen der geringen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung nicht mit Sicherheit entscheidet, so habe ich den Volemit in den zugehörigen Zucker, den man Volemose nennen kann, übergeführt und diesen in Form des Osazons isolirt. Die Analyse des letzteren ergab, dass der Volemit die Formel $C_7H_{16}O_7$ hat, und mithin der zweite im Pflanzenreiche aufgefundenene Heptit ist. Von dem Perseit und den übrigen synthetisch erhaltenen siebenwerthigen Alkoholen (Glucoseptit und Galaseptit) unterscheidet er sich scharf durch die physikalischen Eigenschaften.

Volemit.

Der Beschreibung Bourquelot's habe ich nur wenig hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt, welcher zu $141-142^\circ$ angegeben ist, fand ich etwas höher; derselbe lag nach viermaligem Umkrystallisiren des mir überlassenen Präparates aus heissem Alkohol bei $149-151^\circ$ (corr. $151-153^\circ$), nachdem bei 147° Sinterung eingetreten war.

Die Resultate der Analyse stelle ich zusammen mit den von Hrn. Bourquelot mitgetheilten Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}O_7$.

Procente: C 39.62, H 7.54.

Gef. » » 39.34, » 7.54.

Bourquelot fand: Procente: C 38.91, H 7.3.

» » 39.22, » 7.35.

Wie man sieht, sind die Differenzen sehr gering, und besonders die von mir gefundenen Werthe passen recht gut zu der Formel $C_7H_{16}O_7$.

Die spec. Drehung fand ich in 10procentiger wässriger Lösung bei 20°

$$[\alpha]_D^{20} = +1.92,$$

was mit dem von Bourquelot angegebenen Werth $+1.99$ sehr gut übereinstimmt.

¹⁾ Bull. soc. mycol. de France V.

Volemose.

Die Oxydation lässt sich sowohl mit Salpetersäure wie mit Brom und Soda ausführen. Im ersten Falle erhitzt man 1 Theil Volemit mit 10 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.14 sechs Stunden auf 50°, entfernt die salpetrige Säure nach dem Abkühlen durch einen starken Luftstrom, neutralisirt genau mit Kalilauge und fällt den Salpeter durch Zusatz von Alkohol. Das Filtrat wird im Vacuum verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Verdampfen bleibt jetzt der Zucker als Syrup, der aber noch Salze enthält. Da derselbe kein schwer lösliches Phenylhydrazon liefert, so war es mir nicht möglich, bei der kleinen Menge Material ein reines Product zu gewinnen. Beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin liefert er das Osazon; dasselbe wird aber leichter auf folgendem Wege gewonnen: 1 Theil Volemit wird mit 2.4 Theilen krystallisirtem Natriumcarbonat in 8 Theilen Wasser gelöst und der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 1 Theil Brom zugefügt. Dasselbe löst sich beim Schütteln rasch, und die Oxydation vollzieht sich bei 0° im Laufe von etwa 1 Stunde. Man übersättigt dann schwach mit Schwefelsäure, beseitigt das frei werdende Brom durch schweflige Säure und neutralisirt mit Natronlauge. Schliesslich säuert man mit Essigsäure schwach an, fügt dann 2 Theile Phenylhydrazin, 2 Theile 50procentiger Essigsäure und 1 Theil Natriumacetat hinzu und erhitzt 1½ Stunde auf dem Wasserbade. Dabei fällt das Phenyl-Volemosazon anfangs ölig, später aber in gelben Krystallen aus. Dasselbe wird filtrirt, erst mit Wasser, dann mit Aether sorgfältig gewaschen und schliesslich aus der heissen alkoholischen Lösung durch Zusatz von warmem Wasser wieder abgeschieden. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 20 pCt. des angewandten Volemits; aber das ist nicht so auffällig, da sowohl die Bildung des Zuckers, wie diejenige des Osazons auch in anderen Fällen wenig glatt verlaufen. Durch einen besonderen Versuch habe ich mich ausserdem noch überzeugt, dass auch der reinste Volemit dasselbe Osazon liefert. Die Analyse desselben führt zur Formel $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$.

Analyse: Ber. für Heptosazon, $C_{19}H_{24}N_4O_5$, Proc. C 58.76, H 6.19, N 14.43.

» » Hexosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, » » 60.33, » 6.14, » 15.64.

Gef. » » 58.43, » 6.3, » 14.17.

Das Phenyl-Volemosazon schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 196° unter Zersetzung. In heissem Wasser ist es ausserordentlich schwer, in heissem Alkohol dagegen etwas leichter löslich, als das Phenyl-Glucosazon.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Rehländer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.