

grosse Neigung zur Säurespaltung hindernd in den Weg. Doch hat die Behandlung der Akonsäure mit alkoholischer Salzsäure bereits eine kleine Menge eines öligen Esters geliefert, der durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird.

586. Emil Fischer: Synthesen in der Zuckergruppe II.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. November.)

Der Vortrag¹⁾, in welchem ich vor 4 Jahren meine Versuche über Zucker zusammengefasst habe, schloss mit dem Hinweis auf die nächsten Aufgaben der Forschung in diesem Gebiete. Als solche erschienen mir der Ausbau der Gruppe im Sinne der stereochemischen Theorie und die Synthese der complicirteren Kohlehydrate. Was die letztere betrifft, so sind die Resultate bis jetzt recht dürftig geblieben, denn sie beschränken sich auf die Entdeckung der Isomaltose²⁾ der Glucosidosäuren und der Alkoholglucoside³⁾.

Im Gegensatze dazu können die zur Lösung des ersten Problems unternommenen Studien im Wesentlichen als abgeschlossen bezeichnet werden. Durch dieselben ist die Zahl der Aldohexosen seitdem von 5 auf 11 gestiegen und in dem gleichen Verhältniss hat die Vermehrung der übrigen Zucker sowie der zugehörigen Säuren und Alkohole stattgefunden.

Da das jetzt vorliegende thatsächliche Material eine weitgehende Prüfung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gestattet und ihre Nützlichkeit für die Systematik scharf erkennen lässt, da ferner die neuen Erfahrungen für die Beleuchtung einiger physiologischen Vorgänge dienen können, so scheint es mir wieder an der Zeit, eine Zusammenstellung der Resultate zu geben, welche sich zwar in der Form von der ersten unterscheiden, aber denselben Zweck erfüllen soll. Mancher könnte geneigt sein, diese Mühe für überflüssig zu halten, da noch kürzlich das Lehrbuch von V. Meyer und J a c o b s o n eine solche Uebersicht in vortrefflicher Form und Vollständigkeit gebracht hat, da eine zweite, ebenfalls recht brauchbare Behandlung desselben Themas von Hrn. L. Simon im *Moniteur scientifique* erschienen und da endlich die theoretische Verwerthung der Resultate in verschiedene Lehrbücher der Stereochemie übergegangen ist. Wenn ich trotzdem glaube, mich auch an der compilatorischen Arbeit betheiligen zu sollen, so geschieht es in der

1) Diese Berichte 23, 2114.

2) *ibid.* 23, 3687.

3) *ibid.* 26, 2400 und 27, 2478.

Hoffnung, dem Gegenstand noch einige neue Seiten abzugewinnen, und in der Absicht, die zahlreichen Lücken der Untersuchung rücksichtslos aufzudecken, um zugleich die Mittel für ihre Ausfüllung anzugeben.

Im Nachfolgenden sind alle von mir und meinen Schülern seit dem Januar 1891 angestellten Untersuchungen über die Monosaccharide mit dem Hinweis auf die specielle Abhandlung besprochen. Dagegen habe ich von fremden Arbeiten nur die mir wichtig erscheinenden angeführt.

Experimentelle Methoden.

Zucker. Zu den älteren Fundamentalsynthesen der Zuckergruppe, welche die Glycerose und die Bereitung der beiden Acrosen aus Acroleinbromid, Glycerose und Formaldehyd umfassen, ist die Entdeckung und Polymerisation des Glycolaldehyds ¹⁾ getreten, welcher nach der heutigen Auffassung als das einfachste Glied der Familie anzusehen ist. Er entsteht aus dem Bromaldehyd durch Barytwasser und wird ähnlich der Glycerose durch verdünntes Alkali nach der Gleichung: $2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ in Tetrose verwandelt.

Für die künstliche Bereitung der Zucker dienten ferner die Oxydation der mehrwerthigen Alkohole und die Reduction der einbasischen Säuren. Die erste Methode, durch welche die *d*-Mannose entdeckt wurde und die Glycerose noch jetzt dargestellt werden muss, hat den Nachtheil, dass gleichzeitig Aldose und Ketose entstehen und dass beide in der Regel recht schwer von den übrigen Reactionsproducten zu trennen sind. In Folge dessen habe ich mich meistens darauf beschränkt, aus ihnen die unlöslichen Phenyllosazone darzustellen. Das gilt auch für die neuen Anwendungen der Methode, welche den Sorbit ²⁾, Adonit ³⁾ und Xylit ⁴⁾ betreffen.

Als Oxydationsmittel hat sich Brom und Natriumcarbonat am besten bewährt, wenn es gleichgültig ist, ob Aldose oder Ketose resultirt. Handelt es sich aber um die Gewinnung der ersteren, so ist Salpetersäure vorzuziehen. Leider entstehen bei ihrer Anwendung stickstoffhaltige Producte, welche die Isolirung des Zuckers und selbst die Darstellung des Osazons sehr erschweren können.

In einem besonderen Falle wurde die Oxydation des Dulcits mit gutem Erfolge durch Salzsäure und Bleisuperoxyd bewerkstelligt ⁵⁾.

Ueber die Reduction der einbasischen Säuren, welche unstreitig das brauchbarste Verfahren zur Darstellung neuer Zucker ist, habe ich wenig Neues zu sagen. Dieselben kommen als Lactone, deren Isoli-

¹⁾ Diese Berichte 25, 2549. ²⁾ Diese Berichte 23, 3686.

³⁾ Diese Berichte 26, 637 und 27, 2491.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 2486. ⁵⁾ Diese Berichte 27, 1528.

rung nicht nöthig ist, zur Verwendung und die günstigsten Bedingungen der Reduction, welche auch noch in der aromatischen Reihe zum Ziele führt ¹⁾, sind wiederholt genau beschrieben worden ²⁾. Die Ausbeute an Zucker schwankt zwischen 20—50 pCt. der Theorie und wird um so grösser, je beständiger das Lacton ist. Neben dem Zucker entsteht immer durch zu weitgehende Wirkung des Natriumamalgams eine kleine Menge des mehrwerthigen Alkohols, dessen Abtrennung oft recht mühsam ist.

Der grössere Theil des Lactons aber verwandelt sich in das Natronsalz der Säure und wird dadurch der Wirkung des Amalgams entzogen. Die Rückgewinnung des Lactons ³⁾ ist verhältnissmässig einfach und jedenfalls rathsam, wenn es sich um werthvolle Präparate und grössere Mengen handelt.

Die Spaltung inactiver Zucker ist bisher nur durch Bierhefe bewerkstelligt worden. Dieses Verfahren, welches zuerst die *l*-Fructose lieferte und später bei der *i*-Mannose oder *i*-Glucose dasselbe Resultat gab, hat sich auch bei der *i*-Galactose ⁴⁾ bewährt und hier ebenfalls die noch unbekanntete *l*-Verbindung gegeben.

Für die Isolirung und Unterscheidung der Zucker haben die Hydrazone und Osazone wieder treffliche Dienste geleistet.

Für ihre polarimetrische Untersuchung, welche zur Unterscheidung der optischen Isomeren nöthig ist, benutze ich jetzt statt des üblichen Natriumlichtes, welches durch die gefärbte Lösung zu stark abgeschwächt wird, mit grossem Vortheil das Gasglühlicht ⁵⁾.

Dem Phenylhydrazin ist in einigen Fällen das Parabromphenylhydrazin als Reagens vorzuziehen ⁶⁾.

Ein neues, aber noch wenig benutztes Mittel für die Charakterisirung der Aldosen bieten die in Wasser schwer löslichen und meist gut krystallisirenden Mercaptale, welche beim Schütteln der stark salzsäuren Lösung mit Mercaptanen entstehen und von welchen das Glucoseäthylmercaptal die Formel $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ hat ⁷⁾.

Einbasische Säuren. Da die meisten künstlichen Zucker, wie zuvor erwähnt, durch Reduction von Lactonen gewonnen wurden, so fällt der Ausbau der Gruppe im Wesentlichen mit der Synthese der Säuren zusammen. Am fruchtbarsten ist hier die von Kiliani zuerst angewandte und später von mir erweiterte Methode, Anlagerung von Cyanwasserstoff an die bekannten Zucker, gewesen. Sie liefert in den meisten Fällen die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Säuren, aber keineswegs in gleicher Menge. Bei der Mannoheptonsäure

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

²⁾ Vergl. *ibid* 23, 373.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 73.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1259.

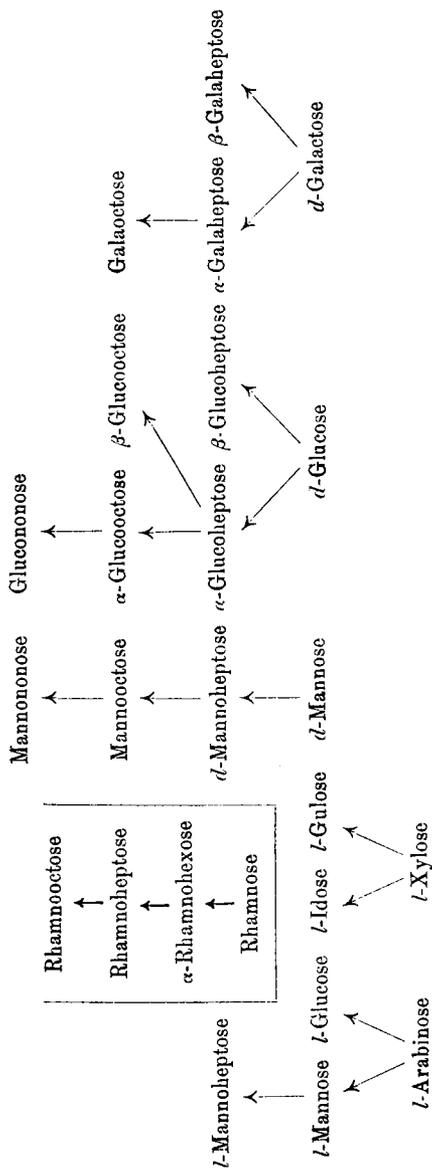
⁵⁾ Diese Berichte 27, 2488.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 4221.

⁷⁾ Diese Berichte 27, 673.

konnte sogar die zweite Form trotz eifrigen Suchens überhaupt nicht gefunden werden.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Synthesen, welche mit dieser Reaction bei den Aldosen ausgeführt wurden, wobei an Stelle der Säuren gleich die für den weiteren Aufbau dienenden Zucker gesetzt sind.



Von den 3 bekannten Ketosen ist bisher nur die *d*-Fructose mit der Blausäure combinirt worden, aber der Aufbau ist nicht über die Fructoheptose hinausgeführt worden.

Durch die Vereinigung der Cyanhydrinreaction mit der Reduction der Lactone wird es voraussichtlich möglich sein, alle Glieder der Zuckergruppe zu gewinnen, sobald es gelungen ist, die beiden optisch activen Formen des Glycerinaldehyds aufzufinden und in grösserer Menge zu bereiten.

Vorläufig benutze ich diese ideale Synthese beim elementaren Unterricht, um in möglichster Annäherung an die Thatsachen die von der Theorie vorausgesagten stereoisomeren Zucker abzuleiten.

Bei der praktischen Ausführung der Cyanhydrinreaction sind in jedem einzelnen Falle die günstigsten Bedingungen durch besondere Proben ermittelt worden. So wurde die Concentration der Zuckerslösung von 20—50 pCt., die Temperatur von 0—25° und die Dauer der Einwirkung von 1—14 Tage variirt; nur die Menge der Blausäure (etwas mehr als die berechnete Menge) blieb annähernd constant. In der Regel ist es vortheilhaft, von Anfang an eine kleine Menge Ammoniak zuzufügen, welches nach einer Beobachtung von Kiliani den Process sehr beschleunigt.

Die zweite ältere Methode, neue einbasische Säuren der Zuckergruppe zu bereiten, beruht auf der geometrischen Umlagerung, welche die bekannten Verbindungen beim Erhitzen mit organischen Basen erfahren. An Stelle des zuerst gebrauchten Chinolins ist später das Pyridin getreten¹⁾. Die Operation wird dann am besten in wässriger Lösung und in verschlossenem Gefäss ausgeführt, um die erforderliche Temperatur 130—150° zu erreichen.

Nach allen bisher vorliegenden Beobachtungen beschränkt sich die Umlagerung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom, welches mit dem Carboxyl verbunden ist und in Folge dessen unterscheidet sich die neue Säure von der angewandten nur durch die räumliche Anordnung an dem in der nachstehenden Formel mit * bezeichneten Kohlenstoff.



Die Reaction ist, wie es scheint, immer umkehrbar und liefert deshalb ein Gemisch der beiden Stereoisomeren, deren Menge übrigens recht ungleich sein kann.

In der folgenden Zusammenstellung, welche alle Anwendungen des Verfahrens umfasst, hat der doppelte Pfeil die Bedeutung, dass die Umlagerung in beiden Richtungen durch getrennte Versuche festgestellt wurde. In den übrigen Fällen ist höchst wahrscheinlich die Umkehrung ebenfalls möglich, aber noch nicht bewiesen.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2137 und 3622.

$C_5H_{10}O_6$	<i>l</i> -Arabonsäure	↔	<i>l</i> -Ribonsäure
$C_6H_{12}O_7$ }	<i>d</i> - und <i>l</i> -Gluconsäure	↔	<i>d</i> - und <i>l</i> -Mannonsäure
	<i>l</i> -Gulonsäure	↔	<i>l</i> -Idonsäure
	<i>d</i> -Galactonsäure	↔	<i>d</i> -Talonsäure
$C_7H_{14}O_8$ }	α -Glucoheptonsäure	↔	β -Glucoheptonsäure
	α -Galaheptonsäure	↔	β -Galaheptonsäure
$C_8H_{16}O_9$	α -Glucooctonsäure	↔	β -Glucooctonsäure
$C_7H_{14}O_7$	α -Rhamnohexonsäure	↔	β -Rhamnohexonsäure.

Leider sind bei allen diesen Operationen erhebliche Verluste an Material unvermeidlich, da bei der hohen Temperatur ein Theil der Säuren durch secundäre Processe zerstört wird. Dahin gehört die Bildung von complicirten braunen Producten, deren Entfernung zuweilen recht lästig ist, und die Verwandlung in Furfuranderivate. Letztere wurde speciell bei der Arabonsäure und Galactonsäure beobachtet, welche dabei in Brenzschleimsäure¹⁾ beziehungsweise Oxymethylbrenzschleimsäure²⁾ übergehen.

Ein drittes, im Princip ganz neues Verfahren ist die Gewinnung einbasischer Säuren aus den Dicarbonsäuren. Deren Lactone werden ebenfalls von Natriumamalgam energisch angegriffen, wobei zuerst eine Aldehydo- und dann die einbasische Säure entsteht. So liefert die Zuckersäure nach einander Glucuron- und Gulonsäure³⁾. Letztere kann also auf diesem Wege auch aus der isomeren Gluconsäure resp. dem Traubenzucker bereitet werden; zum besseren Verständniss der Uebergänge stelle ich die Producte mit den Formeln, welche räumlich aufzufassen sind, zusammen.

$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$, Gluconsäure.

$COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$, Zuckersäure.

$COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COH$, Glucuronsäure.

$COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$, Gulonsäure.

Auf dieselbe Art wurde aus der Schleimsäure die inactive racemische Galactonsäure gewonnen⁴⁾.

Die Reaction kann natürlich auch zu derselben einbasischen Säure zurückführen, von welcher man ausgegangen ist. Das muss sogar der Fall sein, wenn das Molekül geometrisch ganz gleich construirt ist, wie bei der Mannozuckersäure, deren Reduction in der That die bekannte Mannonsäure gegeben hat⁵⁾.

Auf die erwähnten drei Fälle ist das Verfahren wegen der lästigen Darstellung der übrigen zweibasischen Säuren bisher beschränkt worden. Mir scheint aber, dass dasselbe zum weiteren Ausbau der Zuckergruppe noch recht gut verwerthet werden kann. Voraussetzung für seine Anwendung ist nur die Fähigkeit der Dicarbonsäure,

1) Diese Berichte 24, 4216.

2) ibid. 27, 1526.

3) ibid. 24, 521.

4) Diese Berichte 25, 1247.

5) ibid. 24, 1845.

ein Lacton zu bilden; ob einfaches oder doppeltes Lacton, ist gleichgiltig, da die Bedingungen so gewählt werden können, dass nur eine Lactongruppe verändert wird, wie gerade das Beispiel der Mannozuckersäure beweist.

Die Spaltung racemischer Säuren durch Strychnin, welche zuerst von mir bei der *i*-Mannonsäure¹⁾ beobachtet und seitdem auch in anderen Gruppen z. B. von Liebermann²⁾ oder Erlenmeyer³⁾ beim Zimmtsäuredibromid und von Purdie und Walker⁴⁾ bei der Milchsäure benutzt wurde, hat sich auch bei der *i*-Galactonsäure⁵⁾ bewährt. Die Base hat den Vorzug, dass ihre Salze mit den Oxy-säuren meist in Alkohol recht schwer löslich sind und verhältnissmässig leicht krystallisiren.

Für die Isolirung und Scheidung der einbasischen Säuren dienen wie früher Lactone, Phenylhydrazide und Salze. Von letzteren ist besonders die Brucinverbindung zu erwähnen, welche noch in unzweifelten Fällen zum Ziele führte⁶⁾. Manchmal leisten auch die unlöslichen basischen Bleisalze für die erste Reinigung gute Dienste. Für ihre Bereitung benutze ich an Stelle des gewöhnlichen basischen Bleiacetats, welches manche Säuren gar nicht ausfällt, das viel wirksamere, reine zweifach basische Salz.

Die Phenylhydrazide, welche beim Erwärmen der Säure mit freiem oder essigsauerm Phenylhydrazin auf 100° stets entstehen, haben sich wieder in vielen Fällen als Isolierungsmittel bewährt; nur ist zu beachten, dass manche von ihnen (z. B. bei Ribon-, Xylon-, Talon-, Gulon-, Idon- und β -Glucohepton-, β -Galahepton-, β -Rhamnohepton-säure) in Wasser leicht löslich sind.

Zweibasische Säuren. Für die Gewinnung neuer Verbindungen ist die bekannte Oxydation der Monocarbonsäure oder des Zuckers durch verdünnte Salpetersäure am häufigsten angewandt worden. Eine Erweiterung hat die Methode durch die Beobachtung erhalten, dass auch die methylirten Zucker bei dieser Behandlung unter Abspaltung des Methyls in Dicarbonsäuren übergehen. So liefert die Rhamnose, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COH}$, ähnlich den einfachen Pentosen Trioxyglutar-säure⁷⁾, $\text{COOH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH}$, und aus der Rhamnohexonsäure entsteht auf die gleiche Art Schleimsäure⁸⁾. In beschränktem Maasse wurde auch die Umlagerung durch Pyridin bei 140° auf die Dicarbonsäuren übertragen⁹⁾. Die Reaction, welche

¹⁾ Diese Berichte 23, 379.

²⁾ Diese Berichte 26, 245.

³⁾ Ann. d. Chem. 271, 160.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 754.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 1256.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 270, 84; ferner diese Berichte 27, 388.

⁷⁾ Will und Peters, diese Berichte 22, 1697.

⁸⁾ E. Fischer und Morrell, *ibid.* 27, 387.

⁹⁾ Diese Berichte 24, 2136.

insbesondere zur Auffindung der Alloschleimsäure geführt hat, ist hier ebenfalls umkehrbar.

Die Isolirung der zweibasischen Säuren wird sehr erleichtert durch die geringe Löslichkeit der Salze, von welchen die Calcium- und Bleiverbindung am meisten benutzt wurden. Letztere wird aus der Lösung der Säure schon durch neutrales Bleiacetat niederschlagen. Zur völligen Fällung ist aber längeres Erwärmen nöthig, um die so leicht entstehende Lactonsäure zu zerstören. Weniger charakteristisch als bei den Monocarbonsäuren sind hier die Phenylhydrazide, welche unter denselben Bedingungen entstehen und selbst von heissem Wasser nur wenig gelöst werden.

Alkohole. Ihre Bereitung aus den Zuckern hat eine erhebliche Verbesserung durch die veränderte Anwendung des Natriumamalgams erfahren. Znnächst beschleunigt man die Wirkung desselben durch andauerndes Schütteln, ferner wird die Reduction grösstentheils in kalter, stets schwach schwefelsauer gehaltener Lösung und erst zum Schluss in schwach alkalischer Flüssigkeit bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dadurch gelingt es, Nebenreactionen, wie z. B. die früher für normal gehaltene Bildung von Mannit aus Traubenzucker, zu vermeiden¹⁾.

Während die Aldosen unter solchen Bedingungen nur einen Alkohol geben, können bei den Ketosen, wo durch die Anlagerung des Wasserstoffes der Kohlenstoff der Ketogruppe asymmetrisch wird, zwei isomere Formen entstehen. So liefert die Fructose ein Gemisch von Mannit und Sorbit²⁾; umgekehrt wird sie aus beiden Alkoholen durch Oxydation zurückgebildet. Durch diese einfache Reaction können also nicht allein die beiden Alkohole, sondern auch die drei wichtigsten Hexosen, Traubenzucker, Mannose und Fruchtzucker wechselseitig in einander verwandelt werden.

Die Uebertragung des Verfahrens auf den Dulcitol hat zur Auffindung eines neuen Hexits, des *i*-Talits geführt³⁾; leider ist seine Anwendung auf die Säuren bisher an experimentellen Schwierigkeiten gescheitert.

Die Abscheidung und Reinigung der Alkohole durch Krystallisation ist häufig recht schwer und zuweilen sogar unmöglich. Als ein grosser Fortschritt in der Behandlung derselben gilt deshalb die von Meunier aufgefundenene Methode, sie durch Behandlung mit Bittermandelöl und starken Säuren in schwer lösliche Benzalverbindungen zu verwandeln und aus diesen durch Kochen mit verdünnten Säuren zu regeneriren. Nachdem der Entdecker die Nützlichkeit des Verfahrens beim Mannit und Sorbit gezeigt, habe ich dasselbe zur Isolirung von Xylit, Adonit, *d*-Talitol und *i*-Talitol verwerthet.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2133 und 27, 1527.

²⁾ Diese Berichte 23, 3684.

³⁾ *ibid.* 27, 1528.

Die Bildung solcher Benzalverbindungen erfolgt unter richtig gewählten Bedingungen bei allen mehrwerthigen Alkoholen; aber ihre Zusammensetzung und ihre physikalischen Eigenschaften sind so verschieden, dass sie auch zur Unterscheidung und Trennung von isomeren Alkoholen wohl benutzt werden können¹⁾.

Augenblicklicher Zustand der Zuckergruppe.

Um die neuen Erwerbungen im Rahmen des Ganzen darzustellen, sind in der folgenden Tafel II, welche alle zur Zeit bekannten Monosaccharide sammt den zugehörigen Säuren und Alkoholen enthält, die seit dem Januar 1891 aufgefundenen Verbindungen durch *) markirt. Die Eintheilung und Bezeichnung der Gruppen sowie der einzelnen Substanzen ist die von mir vorgeschlagene und seitdem ziemlich allgemein angenommene.

(Siehe Tafel II auf Seite 3198.)

Im Einzelnen ist dazu Folgendes zu bemerken:

Biosen. Der Glycolaldehyd, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COH}$, dessen Existenz auf Grund unrichtiger Beobachtungen schon früher behauptet worden war, wurde aus dem Bromacetaldehyd durch kaltes Barytwasser gewonnen²⁾. Er besitzt alle chemischen Eigenschaften, welche man von dem einfachsten Zucker erwarten muss; insbesondere wird er auch durch Phenylhydrazin in das Glyoxalosazon, $\begin{matrix} \text{CH} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ verwandelt.

Leider ist die Herstellung eines reinen Präparates an seiner Unbeständigkeit und an der schwierigen Beschaffenheit des Bromaldehyds gescheitert.

Beachtenswerth scheint mir der Unterschied in der Bildung des Glycol- und des Glycerinaldehyds. Während der zweite wohl aus dem Glycerin, aber nicht aus dem Acroleinbromid, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COH}$, entsteht, lässt sich der erste wohl aus der entsprechenden Bromverbindung, aber nicht durch Oxydation des Glycols gewinnen.

Das Verhalten des Glycolaldehyds gegen Hefe konnte leider nicht geprüft werden, da die ihm beigemengten Bromverbindungen für das Ferment giftig sind. Vermuthlich wird er aber nicht gähren.

Triosen. Ueber die Glycerose liegen keine neuen Angaben vor. Nur glaube ich darauf hinweisen zu müssen, dass namentlich in französischen Zeitschriften noch immer Hr. Grimaux als Entdecker derselben genannt wird, obschon ich gezeigt habe, dass dieselbe viel früher von van Deen beobachtet und auch als gährfähig bezeichnet wurde³⁾. Die übrigen Daten ihrer Naturgeschichte sind

¹⁾ Diese Berichte 27, 1530. Hier ist auch die ganze Literatur zusammengestellt.

²⁾ Diese Berichte 25, 2549.

³⁾ Diese Berichte 23, 2124.

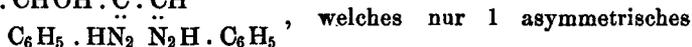
T a f e l II.

	Aldosen	Einbasische Säuren	Zweibasische Säuren	Mehrwertige Alkohole
Biose	*Glycolaldehyd	Glycolsäure	Oxalsäure	Glycol
Triose	Glycerose (Gemisch von Aldose und Ketose)	* <i>l</i> - <i>i</i> -Glycerinsäure	Tartronsäure	Glycerin
Tetrose	Erythrose	Erythritsäure	4 Weinsäuren	2 Erythrite
Pentosen	* <i>l</i> - <i>l</i> -* <i>i</i> -Arabinose	<i>l</i> -Arabonsäure	<i>l</i> -Trioxylglutarsäure *Xylo-Trioxylglutarsäure } inactiv *Ribo- »	<i>l</i> -Arabit
	Xylose	Xylonsäure		*Xylit (inactiv)
Methylpentosen	* <i>l</i> -Ribose	* <i>l</i> -Ribonsäure		*Adonit (inactiv)
	Rhamnose	Rhamnonsäure		Rhamnit
Hexosen	*Chinovose			
	*Fucose			
	<i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Glucose	<i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Gluconsäure	<i>l</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Zuckersäure } <i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Mannozuckersäure * <i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Idozuckersäure Schleimsäure (inactiv) * <i>d</i> -* <i>l</i> -Taloschleimsäure *Alloschleimsäure	<i>d</i> -* <i>l</i> -Sorbit
	* <i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Gulose	* <i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Gulonsäure		<i>l</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Mannit
	<i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Mannose	<i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Mannonsäure		
* <i>d</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Idose	* <i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Idonsäure			* <i>d</i> -* <i>i</i> -Talit
<i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Galactose	<i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Galactonsäure			
Methylhexosen	* <i>l</i> -Talose	* <i>l</i> -Talonsäure		
	α -Rhamnohexose	α -Rhamnohexonsäure		α -Rhamnohexit
Heptosen	β -Rhamnohexose	* β -Rhamnohexonsäure		
	<i>d</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Mannoheptose	<i>d</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Mannoheptonsäure	* <i>l</i> -Manno-Heptanpentoldisäure	<i>l</i> -* <i>l</i> -* <i>i</i> -Mannoheptit (Persëit)
	α -Glucuheptose	α -Glucuheptonsäure	α -Gluc- » (inactiv)	α -Glucuheptit (inactiv)
	* β -Glucuheptose	* β -Glucuheptonsäure	* β -Gluc- »	
	α -Galahheptose	α -Galahheptonsäure	α -Gala- »	α -Galahheptit
* β -Galahheptose	* β -Galahheptonsäure	* β -Gala- »		

Methylheptose	Rhamnoheptose	Rhamnoheptonsäure	Mannoocit * α - Glucoocit
Octosen	Mannoocitose α -Glucoocitose *Galactose	Mannoocitonsäure α -Glucoocitonsäure * β -Glucoocitonsäure *Galactocitonsäure	
Nonosen	Mannonose *Gluconose	Rhamnoocitonsäure Mannonocitonsäure *Gluconocitonsäure	*Glucononit
Aromatische Reihe	*Phenyltetrose	*Phenyltetransäure	
Triose	Ketosen	Struktur unbekannt	Aldehydsäuren
Hexosen	Dioxyaceton (enthalten in der Glycerose)		$[\text{CHOH}]_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COH} \end{matrix}$
	<i>d</i> - <i>l</i> - <i>i</i> -Fructose Sorbose	Formose β -Acrose	$[\text{CHOH}]_5 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COH} \end{matrix}$
			Glucuronsäure Oxyglucuronsäure (?) Aldehydgalactonsäure

aber von Tafel und mir gesammelt worden. Wie wünschenswerth es wäre, den Glycerinaldehyd, welcher nur einen kleinen Theil der Glycerose bildet, isoliren und für die Cyanhydrinreaction verwenden zu können, wurde schon früher betont. Durch partielle Vergärung mit Hefe würde dann auch sicher die Gewinnung einer optisch activen Form gelingen.

Tetrosen. Die schon beschriebene Erythrose, welche durch Oxydation des Erythrits entsteht, ist zweifellos ebenfalls ein Gemisch von Aldose und Ketose. Ihre Trennung habe ich wiederholt vergleichlich versucht und da auch die Rückverwandlung des Phenylerythrosazons in den Zucker bisher nicht gelang, so besteht hier eine grosse Lücke, welche durch die neue aufgefundenene Synthese aus Glycolaldehyd noch keineswegs ausgefüllt ist. Denn die künstliche Tetrose ¹⁾, welche wahrscheinlich nach Art des Aldols entsteht und somit die Structur $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}$ hätte, ist ebenfalls bisher nur in Form des Osazons isolirt worden. Dass letzteres identisch mit Erythrosazon sein würde, war aus folgenden Gründen voraus zu sehen. Der Unterschied von Aldose und Ketose verschwindet beim Uebergang in Osazon; ferner existirt das Molekül $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$



, welches nur 1 asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, auch nur in einer inactiven (racemischen) Form. Dass dieselbe sowohl aus der Synthese wie aus dem inactiven Erythrit hervorgeht, steht aber mit allen bisherigen Erfahrungen im Einklang.

Für die Bereitung der reinen Tetrosen sind also die bisher benutzten Methoden unzureichend. Wenn es Hr. Wohl nicht gelingt, auf dem von ihm schon angedeuteten Wege, durch Abbau der Pentosen ²⁾, das Ziel zu erreichen, so könnte man die Reduction der Erythritsäure oder noch besser ihre beiden optisch activen Componenten versuchen. Leider ist aber auch die Säure schon recht schwer zugänglich und der Erfolg der ganzen Arbeit würde deshalb zunächst eine bessere Darstellungsweise derselben erfordern.

Die vorhergehenden Erläuterungen zeigen deutlich, wie dürftig gerade die Kenntniss der einfachen Zucker geblieben ist. Zu meiner Entschuldigung mag der Umstand dienen, dass sie besonders schwierig zu behandeln sind, wie die langwierigen Versuche mit der Glycerose gezeigt haben.

Ungleich bessere Eigenschaften besitzen die entsprechenden Säuren und Alkohole, welche grösstentheils lange bekannt sind, aber der Vollständigkeit halber mit in die Tabelle aufgenommen wurden. Neu

¹⁾ Diese Berichte 25, 2553.

²⁾ Diese Berichte 26, 743.

ist hier die von Percy Frankland und W. Frew¹⁾ durch Pilzgährung aus der inactiven Form gewonnene, optisch active Glycerinsäure und ferner die Synthese des Erythrits. Diese wurde von Griner²⁾ auf elegante Weise mit Hilfe der beiden Bromide des Butandiens verwirklicht und hat nicht allein den gewöhnlichen Erythrit, sondern auch die zweite theoretisch mögliche inactive Form, den racemischen Tetrir, geliefert.

Pentosen. Ihre Zahl hat sich verdoppelt. Zur natürlichen Arabinose, welche trotz der Rechtsdrehung wegen der Beziehungen zur *l*-Glucose als *l*-Verbindung bezeichnet wird, ist das optische Isomere getreten, welches Wohl durch seine eigenartige Abbau-methode aus dem Traubenzucker erhalten hat³⁾. Die entsprechenden Säuren und der Alkohol fehlen noch, werden sich aber zweifellos leicht aus dem Zucker gewinnen lassen.

Die Xylose hat inzwischen den Xylit⁴⁾ und die Xylo-Trioxylglutarsäure⁵⁾ geliefert. Beide sind zum Unterschied von den Derivaten der Arabinose optisch inactiv, eine Beobachtung, welche zu weitgehenden stereochemischen Schlüssen geführt hat.

Die *l*-Ribonsäure⁶⁾ ist durch Umlagerung der *l*-Arabonsäure gewonnen. Sie hat bei der Oxydation die ebenfalls inactive Ribotrioxylglutarsäure⁶⁾ und bei der Reduction erst *l*-Ribose⁶⁾, dann Adonit⁷⁾ geliefert. Letzterer war zuvor von E. Merck in Adonis vernalis gefunden worden.

Von den Zuckern ist die Arabinose am leichtesten zu erkennen, da sie mit *p*-Bromphenylhydrazin ein charakteristisches und schwer lösliches Hydrazon bildet⁸⁾. Für Arabonsäure ist das Phenylhydrazid⁹⁾ und für Xylonsäure¹⁰⁾ die Verbindung des Cadmiumsalzes mit Cadmiumbromid charakteristisch. Das Xylosazon¹¹⁾ zeichnet sich durch sein starkes Drehungsvermögen aus und unterscheidet sich in auffallender Weise von seiner neuerdings dargestellten inactiven racemischen Form¹²⁾.

Xylit und Adonit bilden schwer lösliche Benzalverbindungen und können dadurch leicht vom Arabit getrennt werden¹³⁾. Für

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1891, 81. ²⁾ Compt. rend. 116, 723; 117, 553.

³⁾ Diese Berichte 26, 739.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 538 und 27, 2487.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 1842. Die Säure ist hier zum ersten Mal wegen ihrer Abstammung von der Xylose als Xylo-Trioxylglutarsäure von den Isomeren unterschieden.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 4216.

⁷⁾ Diese Berichte 26, 633.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 4221 und 27, 2490.

⁹⁾ Diese Berichte 23, 2627.

¹⁰⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. [3], 5, 554.

¹¹⁾ Diese Berichte 23, 385.

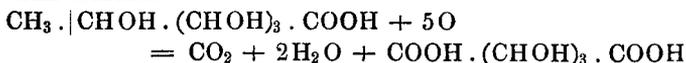
¹²⁾ Diese Berichte 27, 2486.

¹³⁾ Vergl. diese Berichte 27, 1531.

Ribose und Ribonsäure fehlen aber leicht ausführbare Erkennungsmethoden, wenn man nicht die Verwandlung in den schönen Adonit dahin rechnen will.

Den noch fehlenden optischen Antipoden der *l*-Ribose wird man zweifellos durch Vermittlung und Umlagerung der Säuren aus der *d*-Arabinose erhalten. Fast ebenso sicher ist, dass aus der Xylose auf demselben Wege eine neue Pentose gewonnen werden kann, welche zu keiner der bekannten im optischen Gegensatze steht.

Methylpentosen. Neben der älteren Rhamnose sind hier als neu angeführt die Chinovose und Fucose. Erstere entsteht aus ihrer Aethylverbindung¹⁾, dem sogen. Chinovit, durch Kochen mit verdünnten Säuren und letztere wurde von Günther und Tollens²⁾ aus Seetang dargestellt. Dass alle drei Zucker die gleiche Structur besitzen, beweist ihre Verwandlung in dasselbe β -Methylfurfurol, welche zuerst bei der Rhamnose von Maquenne beobachtet wurde³⁾. Von der Verwandlung der Rhamnose in Trioxylglutarsäure, welche nach dem Schema



erfolgt, wird später noch ausführlich die Rede sein.

Hexosen. Trotz der vermehrten Zahl ist die alte Eintheilung in Mannit- und Dulcitgruppe beibehalten. Neu sind hier zunächst die beiden Gulosen und Gulonsäuren. Die *l*-Verbindungen wurden aus Xylose durch die Cyanhydrinreaction⁴⁾ und die optischen Antipoden aus der *d*-Zuckersäure beziehungsweise Glucuronsäure durch Reduction⁵⁾ gewonnen. Während man auf diesem Wege vom Traubenzucker leicht zur Gulose gelangt, ist die Umkehrung des Vorgangs bisher nicht gelungen; zwar werden beide Gulosen resp. Gulonsäuren durch Salpetersäure ziemlich glatt in die isomeren Zuckersäuren verwandelt, aber der Uebergang von hier zum Traubenzucker bleibt noch aufzufinden. Bei der Gelegenheit sei bemerkt, dass durch die Ueberführung von Glucose und Gulose in dieselbe Zuckersäure eine wichtige Schlussfolgerung der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zum ersten Mal bestätigt wurde⁶⁾.

Ferner sind die Lactone der beiden Gulonsäuren dadurch ausgezeichnet, dass sie aus wässriger Lösung getrennt krystallisiren, mithin keine racemische Verbindung bilden⁷⁾.

Der *l*-Sorbit ist bisher nur durch Reduction der *l*-Gulose dargestellt worden⁸⁾. Zweifellos wird man denselben auch aus der

1) E. Fischer und C. Liebermann, diese Berichte 26, 2415.

2) Ann. d. Chem. 271, 86.

3) Compt. rend. 109, 603.

4) Diese Berichte 24, 528.

5) Diese Berichte 24, 521 u. Thierfelder, Ztschr. f. physiol. Chem. 15, 71.

6) Diese Berichte 24, 537.

7) Diese Berichte 25, 1025.

8) Diese Berichte 24, 2144.

d-Glucose erhalten, da bekanntlich der natürliche Sorbit, welcher hier als *d*-Verbindung aufzuführen ist, durch Reduction des Traubenzuckers entsteht.

Idose und die zugehörigen Säuren sind die zuletzt aufgefundenen Glieder der Gruppe ¹⁾. Ihr Name (von idem abgeleitet) soll an den gleichartigen geometrischen Bau des Moleküls erinnern. Die *l*-Idonsäure entsteht neben der *l*-Gulonsäure aus Xylose und beide lassen sich dementsprechend durch Erhitzen mit Pyridin in einander überführen. Auf die gleiche Art wurde die *d*-Idonsäure aus *d*-Gulonsäure dargestellt. Die beiden Idozuckersäuren nehmen die Stelle im System ein, welche ich früher glaubte der Isozuckersäure zuschreiben zu müssen. Diese ist aber inzwischen aus der Gruppe ausgeschieden, nachdem Tiemann ²⁾ gezeigt hat, dass sie nicht mit der Zuckersäure isomer ist, sondern 1 Mol. Wasser weniger enthält.

Die optischen Isomeren der natürlichen *d*-Galactose und der entsprechenden Säure wurden aus der Schleimsäure dargestellt, deren Reduction zunächst die racemischen Verbindungen liefert. Für die Spaltung der *i*-Galactonsäure diente das Strychninsalz und aus der *i*-Galactose wurde der linksdrehende Zucker durch partielle Vergärung mit Bierhefe gewonnen. Die optische Activität aller dieser Substanzen verschwindet, wenn die symmetrische Structur des Moleküls wieder hergestellt wird, denn sie geben dieselbe inactive Schleimsäure und denselben Dulcitol ³⁾. Von der *d*-Galactonsäure führt die Umlagerung mit Pyridin zur *d*-Talonsäure und von hier der bekannte Weg zur *d*-Talose beziehungsweise *d*-Taloschleimsäure ⁴⁾.

Um die entsprechenden *l*-Verbindungen zu bereiten, bedarf es nur einer ausreichenden Menge der ziemlich schwer zugänglichen *l*-Galactonsäure.

Inzwischen ist die *l*-Taloschleimsäure schon auf ganz anderem Wege durch Oxydation der β -Rhamnohexonsäure gefunden worden ⁵⁾. Dasselbe gilt von dem *i*-Talit, welcher durch successive Oxydation und Reduction des Dulcitol entsteht ⁶⁾.

Als letzte zweibasische Säure ist die Alloschleimsäure angeführt, welche durch Umlagerung der Schleimsäure gewonnen wurde ⁷⁾. Die Reduction ihres Lactons wird voraussichtlich eine neue einbasische Säure, ferner einen Zucker und Alkohol liefern und wenn die Alloschleimsäure wirklich, wie ich später noch als wahrscheinlich erläutere

¹⁾ Diese Verbindungen werde ich in nächster Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Fay beschreiben.

²⁾ Diese Berichte 27, 118.

³⁾ Diese Berichte 25, 1247.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3622.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 391.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1528.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 2137.

tern werde, ein inactives System ist, so müssen alle diese Producte racemisch sein und durch Spaltung verdoppelt werden können.

Jedenfalls ist diese Reaction und ferner die Behandlung der Ribose mit Blausäure meiner Ansicht nach für den weiteren Ausbau der Dulcitgruppe zunächst in Aussicht zu nehmen; ich habe mich bisher nur durch die schwierige Beschaffung der Ausgangsmaterialien und durch die vergebliche Hoffnung, einen bequemeren Weg zu finden, davon abhalten lassen.

Durch totale Synthese erreichbar sind alle Verbindungen der Mannitgruppe mit Ausnahme der *l*-Gulose, *l*-Idose, der entsprechenden einbasischen Säuren und des *l*-Sorbitis.

Um diese Lücke auszufüllen, genügt es aber, die *l*-Zuckersäure auf die bekannte Weise zu *l*-Gulonsäure zu reduciren.

Ungleich schwieriger ist dasselbe Problem in der Dulcitgruppe welche bisher von der Synthese überhaupt noch nicht berührt wurde.

Da alle Versuche, von der Mannitgruppe direct dorthin zu gelangen, misslungen sind, scheint der Umweg über die Pentosen unvermeidlich zu sein. Durch die Abbaumethode von Wohl würde man von der *l*-Glucose zur *l*-Arabinose resp. *l*-Ribose gelangen. Letztere muss dann nach den späteren Betrachtungen über ihre Configuration bei der Umlagerung von Blausäure eine Verbindung der Dulcitreihe liefern. Sobald das aber gelungen ist, hat man auch die Synthese aller übrigen erreicht; denn sie sind sämmtlich durch die Schleimsäure mit einander verknüpft ¹⁾.

Die grosse Zahl der Hexosen und ihrer Derivate erschwert namentlich ihre Erkennung. Da dieselbe aber bei experimentellen Studien von grösster Wichtigkeit ist, so will ich meine Erfahrungen darüber ausführlich wiedergeben.

Für die Unterscheidung der Zucker kommen, wenn man von der Isolirung der reinen Verbindungen absieht, namentlich drei Proben in Betracht, die Gährfähigkeit, das Verhalten gegen Phenylhydrazin und die Verwandlung in die zweibasische Säure.

Gährfähig sind *d*-Glucose, *d*-Mannose und *d*-Galactose und noch nicht geprüft ist die Idose.

Als Phenylhydrazon sehr leicht nachweisbar ist bekanntlich die Mannose, etwas schwerer die Galactose ²⁾. Die Osazonprobe wird man zur vorläufigen Orientirung wohl immer ausführen. Aber sie liefert dasselbe Product bei Glucose und Mannose, bei Gulose und Idose, bei Galactose und Talose.

Glucosazon und Galactosazon, welche bei geringer Uebung trotz der Differenz im Schmelzpunkt und der Löslichkeit verwechselt

¹⁾ Diese Berichte 25, 1248.

²⁾ Vgl. Löslichkeit Ann. d. Chem. 272, 173.

werden können, lassen sich sicher durch den Polarisationsapparat unterscheiden, da nur das erste eine wahrnehmbare Drehung zeigt. Gulosazon ist von den beiden vorhergehenden durch die grosse Löslichkeit in Alkohol und den niedrigen Schmelzpunkt scharf unterschieden ¹⁾.

Die Verwandlung in die zweibasische Säure ist für den Nachweis der Glucose, Gulose und namentlich der Galactose zu empfehlen, da die Zuckersäure und noch mehr die Schleimsäure leicht zu erkennen sind.

Von den einbasischen Säuren liefern Glucon-, Mannou- und Galactonsäure schwer lösliche Phenylhydrazide. Charakteristisch ist ferner für die erste das Calciumsalz, für die zweite das Lacton und für die dritte das Cadmiumsalz. Für die Trennung der Glucon- und Mannonsäure kann man endlich das Brucinsalz benutzen ²⁾.

Gulon-, Idon- und Talonsäure bilden mit Ausnahme des basischen Bleisalzes keine in Wasser schwer lösliche Verbindung. Die erste ist am besten in Form des prächtig krystallisirenden Lactons zu erkennen. Talonsäure kann indirect durch Verwandlung in Galactonsäure ³⁾ oder in Talit ⁴⁾ nachgewiesen werden. Für Idonsäure giebt es bis jetzt keine gute Erkennungsmethode.

Dasselbe gilt für Idozuckersäure und Taloschleimsäure, welche zwar leicht als Blei- oder Kalksalz abgeschieden werden können, deren endgültiger Nachweis aber recht schwierig ist. Bei der zweiten ist als indirecte Probe die Verwandlung in Schleimsäure anwendbar.

Der Nachweis von Zucker- und Schleimsäure ist bekannt. Manno- zuckersäure erkennt man durch die schönen Eigenschaften des Lactons und das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung. Alloschleimsäure muss isolirt und durch den Schmelzpunkt, die optische Inactivität u. s. w. identificirt werden.

Die Hexite werden mit Ausnahme des Dulcits aus stark salzsaurer Lösung durch Bittermandelöl als Benzalverbindungen gefällt und die Isolirung des Dulcits wird durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser sehr erleichtert. Der endgültige Nachweis des Sorbits ist wegen des geringen Krystallisationsvermögens lästig; zur vorläufigen Orientirung wird man deshalb neben der Benzalprobe noch die Verwandlung in Glucosazon benutzen ⁵⁾. Für *d*-Talit, welcher gar nicht und für *i*-Talit, welcher sehr schwer krystallisirt, sind glücklicherweise die Benzalverbindungen recht charakteristisch; sie können nur mit den Derivaten des Mannits verwechselt werden, von dessen Abwesenheit man sich also bei der Probe zu überzeugen hat ⁶⁾.

¹⁾ Diese Berichte 24, 533.

²⁾ Diese Berichte 23, 801.

³⁾ Diese Berichte 24, 3625.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1527.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 3686.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1527.

Die Unterscheidung der Spiegelbildformen wird durch das geringe Drehungsvermögen der freien Hexite erschwert. Man kann sich hier durch Zusatz von Borax helfen oder auch mit Brom und Soda oxydiren und die Lösung des Zuckers (meist stark drehende Ketose) optisch prüfen.

Methylhexosen. Neu ist hier nur die β -Rhamnohexonsäure³⁾, welche aus der α -Verbindung durch Umlagerung mit Pyridin dargestellt wurde. Aehnlich der Rhamnose werden beide Säuren durch Oxydation unter Abspaltung des Methyls in Schleimsäure beziehungsweise *l*-Taloschleimsäure verwandelt. Dieser Uebergang wurde zu wichtigen stereochemischen Schlüssen benutzt⁴⁾.

Heptosen, Octosen, Nonosen. Ueber die zahlreichen Verbindungen dieser Gruppen, welche alle nach demselben Schema aufgebaut wurden, ist im Einzelnen wenig zu sagen. Das einzige optische Paar darunter sind die beiden Mannoheptosen²⁾. Die α -Glucoheptose ist von allen am leichtesten zugänglich, besitzt sehr schöne Eigenschaften und wurde deshalb am genauesten untersucht³⁾. Die Mannonose ist durch die Gährfähigkeit ausgezeichnet, welche der stereoisomeren Gluconose⁴⁾ trotz der Abstammung vom Traubenzucker fehlt.

Einige der kohlenstoffreicheren Zucker, wie Glucooctose, Gluconose, Mannoheptose, α -Galaheptose, Mannoctose, Mannonose bilden schwer lösliche Phenylhydrazone und können dadurch leicht isolirt werden⁵⁾.

Die einbasischen Säuren unterscheiden sich nur durch die Leichtigkeit der Lactonbildung und durch die äusseren Eigenschaften ihrer Derivate. Die als α - und β -Verbindung bezeichneten Isomeren haben an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoff eine entgegengesetzte räumliche Anordnung.

Unter den 5-Heptanpentoldisäuren ist α -Glucoverbindung optisch inactiv, was aus stereochemischen Gründen Beachtung verdient⁶⁾.

Aromatische Reihe. In die Tabelle ist allein die Phenyltetrose aufgenommen; denn ich habe geglaubt, streng an der Definition der Zucker als Aldehyd- und Ketonalkohole festhalten zu müssen. Dann sind aber Verbindungen wie Inosit, Quercit, Chinit, welche früher und auch noch in neuerer Zeit öfters als Zucker bezeichnet wurden, welche aber in Wirklichkeit mit den wahren Zuckern kaum

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

²⁾ Diese Berichte 23, 2228 und Ann. d. Chem. 272, 186.

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 64.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 270, 105.

⁵⁾ Die Galaheptosen, Galaoctose und die entsprechenden Säuren sind bisher nur in den Inauguraldissertationen von C. Behringer und V. Hänisch beschrieben. Eine ausführliche Mittheilung darüber wird bald erscheinen.

⁶⁾ Ann. d. Chem. 270, 91.

mehr Aehnlichkeit haben als die mehrwerthigen Phenole, unzweifelhaft ausgeschlossen.

Für die Gewinnung der Phenyltetrose¹⁾ diene als Ausgangsmaterial das Zimmtaldehydcyanhydrin. Sein Bromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO \cdot CN$ verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in das Lacton $C_6H_5 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CHO \cdot COO$ und dieses liefert

mit Barytwasser erhitzt die Phenyl-Tetronsäure $C_6H_5 \cdot CHO \cdot CHO \cdot CHO \cdot COOH$. Ihr Lacton lässt sich dann in bekannter Weise zum Zucker reduciren, welcher zum Unterschied von den aliphatischen Verwandten in Aether löslich ist. Alle diese Producte sind, wie nicht anders zu erwarten war, optisch inactiv und ihre Spaltung in die Componenten bleibt noch auszuführen.

Ketosen. Als wichtigste neue Thatsache ist hier die Verknüpfung der Sorbose²⁾ und der *d*-Fructose³⁾ mit dem *d*-Sorbit zu erwähnen. Im Uebrigen sind diese Verbindungen, deren Zahl sich seit 4 Jahren nicht vermehrt hat, so stiefmütterlich behandelt worden, dass für die Sorbose nicht einmal die Structur sicher festgestellt ist.

Dasselbe gilt in noch höherem Maasse von der Formose und β -Acrose, welche beide nur als Osazone bekannt sind.

Während die erste überhaupt nicht mehr Gegenstand des Versuchs war, wurde die Kenntniss der zweiten nur nach der negativen Seite gefördert durch den Nachweis, dass ihr Osazon nicht, wie man nach der Aehnlichkeit vermuthen konnte, die racemische Form des Gulosazons⁴⁾ ist.

Die Zahl der Aldehydsäuren, welche den Schluss der Tafel bilden, ist ebenfalls recht klein. Vornan steht die physiologisch so interessante Glucuronsäure. Sie wurde synthetisch durch Reduction der Zuckersäure⁵⁾ dargestellt, nachdem zuvor Thierfelder⁶⁾ ihre Verwandlung in letztere gezeigt hatte. Bei weiterer Reduction geht sie nach Thierfelder in *d*-Gulonsäure über. Eine andere Aldehydsäure wurde bei der Reduction der Schleimsäure beobachtet, aber nicht isolirt⁷⁾.

Solche Producte können natürlich auch bei der Oxydation der einbasischen Säuren entstehen. So gewann Kiliani aus der Galahheptonsäure⁸⁾ die sogenannte Aldehydgalaactonsäure. Ob die von Boutroux aus der Gluconsäure durch Bacteriengährung gewonnene Oxygluconsäure⁹⁾ auch hierher gehört, bleibt zweifelhaft, so lange sie nicht in zweibasische Säure verwandelt ist.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2555.

²⁾ Vincent u. Delachanal, Compt. rend. 111, 51.

³⁾ Diese Berichte 23, 3684.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1031.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 522.

⁶⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 401.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 1250.

⁸⁾ Diese Berichte 22, 1385.

⁹⁾ Compt. rend. 102, 924 u. 104, 369.

Stereochemie der Zuckergruppe.

Das vorliegende thatsächliche Material ist trotz der erwähnten oder aus der Tafel unmittelbar ersichtlichen Lücken in stereochemischer Hinsicht vollständiger, als in irgend einer anderen Gruppe und scheint deshalb auch am meisten geeignet, die Schlussfolgerungen der Speculation mit der Wirklichkeit zu vergleichen. Da keine einzige Beobachtung mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs in Widerspruch steht, so kann ich mich damit begnügen, die Resultate zusammenzustellen, welche als Bestätigung derselben gelten dürfen.

1. Die Zahl der vorausgesehenen Isomeren beträgt bei n asymmetrischen Kohlenstoffatomen und bei asymmetrischer Structur bekanntlich 2^n . Das macht für die Aldopentosen 8 Formen. Dargestellt sind davon 4 und diese Zahl erhöht sich auf 6, wenn man zur Xylose und Ribose die optischen Antipoden, deren Existenz zweifellos ist, zufügt. Von den 16 theoretisch möglichen Aldohexosen sind 11 bekannt, worunter sich 5 optische Paare befinden, und wie die noch fehlenden Isomeren voraussichtlich gewonnen werden können, ist früher erörtert.

2. Die Anzahl der Formen verringert sich aber, wenn die Structur des Moleküls symmetrisch wird, wie es hier bei den Dicarbonsäuren und Alkoholen der Fall ist. Sie beträgt dann nach van't Hoff für eine gerade Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen

$$2^{\frac{n}{2}-1}(2^{\frac{n}{2}} + 1)$$

und für den Fall, dass n ungerade ist, wie ich gezeigt habe¹⁾ 2^{n-1} . Die Rechnung giebt also 4 Trioxyglutarsäuren oder Pentite, von welchen 2 inactiv sein und die beiden andern ein optisches Paar bilden müssen. Bekannt sind 3 Formen und die noch fehlenden Spiegelbilder der *l*-Trioxyglutarsäure oder des *l*-Arabits werden unzweifelhaft durch Oxydation resp. Reduction der *d*-Arabinose entstehen.

Bei den Zuckersäuren sind sogar alle 10 nach der Rechnung möglichen Isomere dargestellt und darunter befinden sich, der Theorie entsprechend, 4 optische Paare und 2 inactive Substanzen. Das einzige, was hier noch fehlt, ist der sichere Beweis, dass die Alloschleimsäure ebenso wie die Schleimsäure ihre Activität der intramolecularen Compensation verdankt.

Dass auch bei einer noch grösseren Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen inactive Systeme existiren, wie die Theorie es verlangt, beweist das Beispiel der α -Glucoheptanpentoldisäure und des α -Glucoheptits.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1839 und Ann. d. Chem. 270, 67.

3. Da den 16 Aldohexosen nur 10 Dicarbonsäuren entsprechen, so müssen, wie van't Hoff zuerst entwickelt hat, 6 der letzteren aus je 2 verschiedenen Zuckern entstehen. Thatsächlich beobachtet sind 3 derartige Fälle, die Bildung der beiden Zuckersäuren aus je einer Glucose und einer Gulose¹⁾, ferner die Entstehung der Schleimsäure aus den beiden optisch isomeren Galactosen²⁾. Dasselbe gilt für die beiden Alkohole, Sorbit und Dulcit.

4. Durch die eben erwähnte Verknüpfung der Schleimsäure mit den beiden Galactosen hat auch die von der Theorie gegebene Erklärung des inactiven, nicht spaltbaren Typus die erste experimentelle Bestätigung erfahren.

Als einziger Repräsentant dieser Systeme galt bis dahin die inactive Weinsäure, von welcher man aber nur wusste, dass sie nicht wie die Traubensäure gespalten werden kann. Wenn die Inactivität solcher Substanzen wirklich durch die entgegengesetzte optische Wirkung zweier gleichen Molekülhälften bedingt ist, so muss der Typus verschwinden, wenn die Symmetrie der Structur aufgehoben wird und das neue Product muss, wenn die asymmetrischen Kohlenstoffatome unverändert blieben, zwar optisch inactiv, aber spaltbar sein. Dass diese Consequenz der Theorie zutreffend ist, zeigte die Reduction der Schleimsäure; denn sie gab die racemische Form der Galactonsäure, welche leicht in die activen Componenten gespalten werden konnte³⁾. Die Umkehrung dieses Processes ist die oben erwähnte Ueberführung der beiden activen Galactosen oder Galactonsäuren in die eine Schleimsäure.

Auf dieselbe Art erklärt sich die Verwandlung des inactiven Adonits in das racemische Arabinosazon⁴⁾, des Xylits in *i*-Xylosazon⁵⁾ und des Erythrits in *i*-Tetrosazon⁶⁾.

5. Entsteht durch Synthese oder sonstige Veränderung des Moleküls ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so lässt die Theorie wieder die Bildung von zwei Isomeren voraussehen. Das hat sich bestätigt erstens bei der Reduction der Fructose⁷⁾, wo gleichzeitig Mannit und Sorbit entstehen, und zweitens bei der Cyanhydrinreaction, welche in 5 Fällen⁸⁾ die beiden Isomeren lieferte, deren Verschiedenheit erwiesenermaassen sich auf das neu entstandene asymmetrische Kohlenstoffatom beschränkt.

Die nähere Untersuchung dieses Vorgangs hat beiläufig zu einer erweiterten Anschauung über den Verlauf der Synthese bei asymmetrischen Systemen geführt⁹⁾.

1) Diese Berichte 23, 2621; 24, 534 und 527.

2) Diese Berichte 25, 1260.

4) Diese Berichte 26, 637; 27, 2491.

6) Diese Berichte 25, 2554.

9) Vergl. S. 3193.

3) Diese Berichte 25, 1247.

5) Diese Berichte 27, 2486.

7) Diese Berichte 23, 3684.

8) Ann. d. Chem. 270, 68.

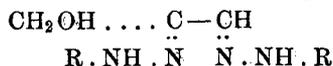
Während bei der Entstehung des ersten asymmetrischen Kohlenstoffatoms die beiden Isomeren stets in gleicher Menge als inactives Product resultiren, kann der weitere Aufbau quantitativ ganz anders verlaufen, wenn das Molekül vorher schon asymmetrisch ist. Ueberzeugende Beispiele dafür bieten die Glucooctonsäuren, wo die α -Verbindung bei weitem überwiegt, ferner die α -Rhamnohexonsäure¹⁾ und ganz besonders die Mannoheptonsäure²⁾. Die Menge der letzteren betrug 87 pCt. der Theorie, und da ihre Einheitlichkeit durch besondere Versuche³⁾ ausser Zweifel gestellt ist, so scheint die isomere Verbindung, welche trotz eifrigen Suchens nicht gefunden wurde, überhaupt nicht zu entstehen.

Durch diese Beobachtungen ist meines Wissens zuerst der strenge experimentelle Beweis geliefert worden, dass bei asymmetrischen Systemen auch die weitere Synthese im asymmetrischen Sinne vor sich geht. Obschon der Satz mit der Theorie keineswegs im Widerspruch steht, so ist er doch auch keine nothwendige Consequenz derselben. Jedenfalls hat man früher den Schluss nicht gezogen und erst in neuester Zeit lenkte van't Hoff⁴⁾ die Aufmerksamkeit darauf. Er findet den passendsten Beleg für jene Folgerung in der Bildung von 2 Borneolen aus Campher, welche sich durch ihre Menge und Stabilität unterscheiden⁵⁾. So lange aber die Structur des Camphers und der Borneole noch eine offene Frage ist, wird man den Erfahrungen in der Zuckergruppe, wo die Verhältnisse viel einfacher und klarer sind, die grössere Beweiskraft zuschreiben müssen. Ich lege auf die sichere Begründung dieser Vorstellung deshalb besonderen Werth, weil ich sie später für die Erklärung der natürlichen Zuckerbildung benutzen will.

6. Dass mit dem Verschwinden des asymmetrischen Kohlenstoffs zwei optische Isomere in dasselbe inactive Product übergehen, ist oft genug schon beobachtet worden. Viel seltener sind die Fälle, wobei partieller Aufhebung der Asymmetrie das Verschwinden der Isomerie festgestellt wurde. Ein treffliches Beispiel dafür bietet in der Zuckergruppe die Bildung der Osazone aus den Aldosen. Da das in der Formel



durch * markirte Kohlenstoffatom beim Uebergang in



1) Diese Berichte 21, 2174.

2) Diese Berichte 22, 370.

3) Ann. d. Chem. 272, 190.

4) Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl., 1894, S. 45.

5) Montgolfier und Haller, Compt. rend. 105, 227; 109, 187; 110, 149; 112, 143.

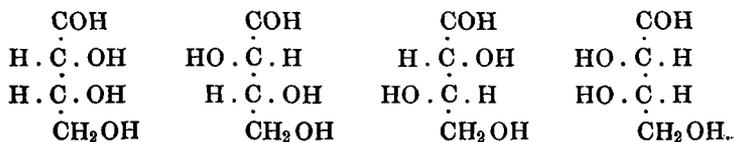
seine Asymmetrie einbüsst, so müssen je 2 Aldosen dasselbe Osazon geben. Thatsächlich festgestellt ist diese Identität der Phenylosazone in 7 Fällen, bei Arabinose und Ribose¹⁾, Glucose und Mannose²⁾, Gulose und Idose³⁾, Galactose und Talose⁴⁾, α - und β -Glucoheptose⁵⁾, α - und β -Galaheptose³⁾, α - und β -Rhamnohexose⁶⁾.

Configuration der Zucker.

Ermuthigt durch die treffliche Uebereinstimmung der Theorie mit der fortschreitenden Beobachtung, welche mich im Laufe der Arbeit nicht selten überraschte, konnte ich schon vor 3 Jahren den Versuch unternehmen, die Configuration der einzelnen Zucker abzuleiten und dadurch eine rationelle Systematik der Gruppe zu schaffen⁷⁾. Da ich dabei an die allgemeinen Entwicklungen von van't Hoff anknüpfen musste, so habe ich zunächst auch die von ihm gewählten Zeichen + und — zur Unterscheidung der Formen benutzt. Später zeigte sich aber, dass diese Zeichen in der ursprünglichen Anwendung zweideutig werden, sobald die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome wechselt, wie es beim Auf- und Abbau der Zucker der Fall ist. Ich bin deshalb zum Gebrauch des Modells zurückgekehrt und habe für die schriftliche Darstellung Projectionen desselben vorgeschlagen, welche als eine einfache Modification der Structurformeln erscheinen⁸⁾. Um dieselben zu erhalten, lege man das für solche Zwecke besonders empfehlenswerthe Friedländer'sche Gummimodell derart auf die Ebene des Papiers, dass alle Kohlenstoffatome in einer geraden Linie sich befinden und dass die in Betracht kommenden Gruppen sämmtlich über der Ebene des Papiers stehen. Durch Projection erhält man dann für die erste Aldose, welche optische Isomeren bilden kann, den Glycerinaldehyd, folgende beiden Formen:



Lässt man daraus, wie es sich namentlich für den Unterricht empfiehlt, durch die Cyanhydrinreaction die 4 Tetrosen entstehen, so resultiren die Formeln:



¹⁾ Diese Berichte 24, 4221.

²⁾ Diese Berichte 22, 374.

³⁾ Die betreffenden Versuche werden demnächst beschrieben.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3625.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 270, 88.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 391.

⁷⁾ Diese Berichte 24, 1836.

⁸⁾ Diese Berichte 24, 2683.

Tafel III.
 Pentosen, Pentonsäuren, Pentite und Trioxylglutarsäuren.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{D-Ribose} \\ \text{D-Ribonsäure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{D-Xylose} \\ \text{D-Xylo-} \\ \text{-säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{D-Arabinose} \\ \text{D-Arabin-} \\ \text{-säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{D-Arabinose} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{D-Arabinose} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
9	10	11	12				
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Ribo-Tri-} \\ \text{oxylglutar-} \\ \text{säure} \\ \text{Adonit} \\ \text{(inactiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Xylo-Tri-} \\ \text{oxylglutar-} \\ \text{säure} \\ \text{Xylit} \\ \text{(inactiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{COOH} \\ \text{D-Trioxyl-} \\ \text{glutarsäure} \\ \text{D-Arabit} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$				

Hexosen, Hexonsäuren, Hexite und Zuckersäuren.
a. Mannitgruppe.

13	14	15	16	17	18	19	20
COH H- OH H- OH HO- H HO- H CH ₂ OH <i>l</i> -Mannose <i>l</i> -Mannonsäure	COH HO- H HO- H H- OH H- OH CH ₂ OH <i>d</i> -Mannose <i>d</i> -Mannonsäure	COH HO- H H- OH HO- H H- OH CH ₂ OH <i>l</i> -Idose <i>l</i> -Idonsäure	COH H- OH HO- H H- OH HO- H CH ₂ OH <i>d</i> -Idose <i>d</i> -Idonsäure	COH HO- H H- OH HO- H HO- H CH ₂ OH <i>l</i> -Glucose <i>l</i> -Gluconsäure	COH H- OH H- OH HO- H H- OH CH ₂ OH <i>l</i> -Glucose <i>l</i> -Gluconsäure	COH H- OH HO- H H- OH H- OH CH ₂ OH <i>d</i> -Glucose <i>d</i> -Gluconsäure	COH HO- H HO- H H- OH HO- H CH ₂ OH <i>d</i> -Glucose <i>d</i> -Gluconsäure
21	22	23	24	25	26		
COOH H- OH H- OH HO- H HO- H COOH <i>l</i> -Mannono- zuckersäure <i>l</i> -Mannit	COOH HO- H HO- H H- OH H- OH COOH <i>d</i> -Manno- zuckersäure <i>d</i> -Mannit	COOH HO- H H- OH HO- H H- OH COOH <i>l</i> -Idozucker- säure	COOH H- OH HO- H H- OH HO- H COOH <i>d</i> -Idozucker- säure	COOH HO- H H- OH HO- H HO- H COOH <i>l</i> -Zuckersäure <i>l</i> -Sorbit	COOH H- OH HO- H H- OH H- OH COOH <i>d</i> -Zuckersäure <i>d</i> -Sorbit		

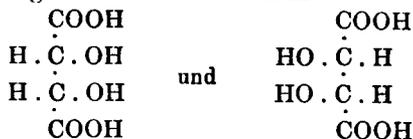
b. Dulcitgruppe.

27	28	29	30	31	32	33	34
$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{L-Galactose} \\ \text{L-Galacton-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{d-Galactose} \\ \text{d-Galacton-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{d-Talose} \\ \text{d-Talon-} \\ \text{säure} \end{array}$	
35	36	37	38				
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Schleim-} \\ \text{säure} \\ \text{Dulcit} \\ \text{(inaktiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{Alloschleim-} \\ \text{säure?} \\ \text{(inaktiv)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{COOH} \\ \text{L-Talo-} \\ \text{schleim-} \\ \text{säure} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{HO}-\text{H} \\ \text{H}-\text{OH} \\ \text{COOH} \\ \text{d-Talo-} \\ \text{schleim-} \\ \text{säure} \\ \text{d-Talit} \end{array}$				

Verschiedene Verbindungen.

39	40	41	42	43	44	45	46
<p>COH H-OH H-OH HO-H CH.OH? CH₃ Rhamnose Rhamnonsäure</p>	<p>COH HO-H H-OH H-OH HO-H CH.OH? CH₃ <i>α</i>-Rhamno- hexose <i>α</i>-Rhamno- hexonsäure</p>	<p>COH H-OH H-OH H-OH HO-H CHOH? CH₃ <i>β</i>-Rhamno- hexose <i>β</i>-Rhamno- hexonsäure</p>	<p>COH H-OH H-OH HO-H H-OH H-OH CH₂OH <i>α</i>-Gluc- heptose <i>α</i>-Gluc- heptonsäure</p>	<p>COH HO-H H-OH HO-H H-OH H-OH CH₂OH <i>β</i>-Gluc- heptose <i>β</i>-Gluc- heptonsäure</p>	<p>COOH H-OH H-OH HO-H H-OH H-OH COOH <i>α</i>-Gluc- heptan- pentoldi- säure (inactiv)</p>	<p>COOH HO-H H-OH HO-H H-OH H-OH COOH <i>β</i>-Gluc- heptan- pentoldi- säure</p>	<p>COOH HO-H HO-H H-OH HO-H COH Glucuron- säure</p>
47	48	49					
<p>CH₂OH CO H-OH HO-H HO-H CH₂.OH <i>l</i>-Fructose</p>	<p>CH₂OH CO HO-H H-OH H-OH CH₂.OH <i>d</i>-Fructose</p>	<p>CH₂.NH₂ CO HO-H H-OH H-OH CH₂OH Isoglucos- amin</p>					

Die beiden äusseren und die beiden inneren sind Spiegelbilder. Bei der Verwandlung in Weinsäure würden die zwei inneren Systeme Rechts- und Linksweinsäure, die beiden äusseren dagegen die gleiche inactive Weinsäure geben. Dass die beiden Formeln



wirklich identisch sind, erkennt man durch Drehung der Zeichnung in der Ebene des Papiers, welche bei allen diesen Projectionen in beliebiger Weise stattfinden darf. Theilt man die Formel in der Mitte durch einen Horizontalschnitt, so erkennt man ferner ebenso gut wie am Modell, dass die beiden Hälften Spiegelbilder sind, dass mithin das System inactiv sein muss. Diese Formeln haben sich rasch eingebürgert und sind von V. Meyer und P. Jacobson ¹⁾ noch dadurch vereinfacht worden, dass die asymmetrischen Kohlenstoffatome nur durch Striche, ähnlich wie in der bekanntèn Sechseckformel des Benzols, bezeichnet werden. Für den Einzelfall, wo man Structur und Configuration zugleich darzustellen hat, scheint mir die Abkürzung nicht zweckmässig, weil daraus Missverständnisse entstehen können. Handelt es sich aber um die Erläuterung stereochemischer Beziehungen in einer grösseren Gruppe, so fällt jene Möglichkeit fort, und die Raumerparniss ist dann so gross, dass ich selbst gerne davon Nutzen ziehe. In der Tafel (III) sind solche abgekürzten Formeln für alle diejenigen Verbindungen der Zuckergruppe, deren Configuration ermittelt ist, zusammengestellt. Um die Erläuterung der Betrachtungen, welche dahin geführt haben, zu erleichtern, schien es mir aber nöthig, bei den Pentosen und Hexosen auch die noch unbekannten Formen anzuführen. Die Uebersicht umfasst hier also das ganze theoretische System und bietet dadurch den Vortheil, dass die Lücken in dem thatsächlichen Material nochmals scharf hervortreten.

Die Formeln sind fortlaufend nummerirt; von einer besonderen Bezeichnung der Spiegelbilder, welche leicht zu erkennen sind, wie z. B. die Nummern 1 und 2 oder 5 und 7, wurde abgesehen. Für Zucker und einbasische Säure, welche die gleiche Configuration haben, wurde nur die Formel des ersten angeführt, desgleichen für Dicarbonsäure und Alkohol.

Die Beziehungen der zweibasischen Säuren zu den Zuckern geht ohne Weiteres aus der Anordnung hervor. So entsteht No. 9 sowohl aus 1 wie aus 2; dagegen entspricht 21 nur dem Zucker 13.

Die Hexosen sind wieder in Mannit- und Dulcិតgruppe abgetheilt; der Unterschied liegt in der Anordnung an den beiden mittleren

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie, S. 903.

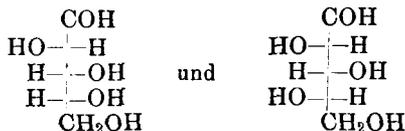
Kohlenstoffatomen, wo die 2 Hydroxyle beim Dulcitol und seinen Derivaten stets auf der gleichen Seite und bei den Gliedern der Mannitgruppe auf entgegengesetzten Seiten stehen. Uebergänge sind hier noch nicht beobachtet, da alle bisher studirten Umlagerungen sich an den äusseren Kohlenstoffatomen vollziehen.

In der Mannitreihe sind alle Formen der Zucker, Säuren und Alkohole mit Ausnahme der beiden Idite bekannt. Hier stehen auch die 4 ganz gleichartig gebauten Dicarbonsäuren 21—24, welche nur einem Zucker entsprechen.

Die letzte Abtheilung 39—49 enthält Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung. In der Formel der Rhamnose (39) und den beiden Rhamnohexonsäuren ist das mit dem Methyl verbundene Carbinol durch ein ? markirt, weil hier die Stellung des Hydroxyls nicht bekannt ist. Aehnliche Partial-Configurationsformeln mit einem oder mehreren Fragezeichen könnte man für die zahlreichen, nicht angeführten Heptosen, Octosen und Nonosen geben.

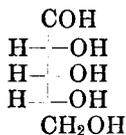
Die Ableitung der Formeln für die Glieder der Pentosen- und der Mannitgruppe, zwischen welchen mehrere Uebergänge bestehen, geschah auf folgende Art. Die Zuckersäure entsteht aus zwei verschiedenen Zuckern, Glucose und Gulose, und gehört mithin zu den Nummern 25, 26, 35, 36, 37, 38. Davon fallen aber 35 und 36 als inactive Systeme fort, und die Nummern 37, 38 können durch die Betrachtung der Mannozuckersäure ausgeschlossen werden. Dieselbe steht zur Zuckersäure im gleichen Verhältniss wie Mannose zur Glucose, und diese beiden Zucker unterscheiden sich, wie aus der Identität der Osazone und aus den Beziehungen zur Fructose oder zur Arabinose zweifellos hervorgeht, nur durch die Anordnung an dem Kohlenstoff, welcher der Aldehydgruppe benachbart ist. Wäre nun Zuckersäure System 37 oder 38, so müsste Mannozuckersäure 35 oder 36 sein. Das ist aber wegen der optischen Activität wieder unmöglich. Somit bleiben für die *d*- und *l*-Zuckersäure nur die Formeln 25 und 26 übrig. Da eine Entscheidung über Rechts und Links bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse nicht getroffen werden kann, da ferner die Formeln selbst es zweifelhaft lassen, ob die Reihenfolge von H und OH am einzelnen Kohlenstoffatom im Sinne des Uhrzeigers oder umgekehrt ist, so habe ich willkürlich für *d*-Zuckersäure die Formel 26 gewählt, weil es zweifellos bequemer ist, nur mit einer Formel zu operiren. Nachdem das geschehen, hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch activen Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft werden, festgelegt. Der Zuckersäure entsprechen die beiden Aldosen, Glucose und Gulose. Um zu entscheiden, welche von ihnen in der *d*-Reihe die Formel 19 oder 20 hat, ist es nöthig, auf die Pentosen zurückzugehen. Die erste entsteht durch die

Cyanhydrinreaction aus der Arabinose, die zweite aus der Xylose. Dass diese Versuche nur in der *l*-Reihe ausgeführt wurden, ist für die Beweisführung gleichgültig. Nimmt man nun aus den Formeln 19 und 20 das asymmetrische Kohlenstoffatom heraus, welches durch die Anlagerung der Blausäure entsteht, so resultieren die Formen

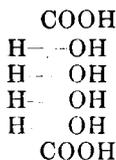


Da nur die zweite eine inactive Dicarbonsäure geben kann, wie es für die Xylose zutrifft, so gehört sie dem optischen Antipoden der natürlichen Xylose und die erste der *d*-Arabinose. Daraus folgt nun für *d*-Glucose die Formel 19, für *d*-Gulose No. 20. Weiter ergeben sich die Formeln der Mannose aus den Beziehungen zur Glucose, der Idose aus dem Verhältniss zur Gulose, der Ribose aus den Beziehungen zur Arabinose und der zweiten inactiven Trioxyglutarsäure.

Bei dem heutigen experimentellen Material lässt sich der Beweis für obige Formeln auch noch auf anderer Grundlage führen. Ausgangspunkt der Betrachtung ist dann die Xylose. Dieselbe liefert einerseits inactive Trioxyglutarsäure und fällt mithin unter die Nummern 1—4; andererseits giebt sie gleichzeitig Gulose und Idose, welche beide activen Dicarbonsäuren entsprechen. Letzteres wäre nicht möglich, wenn die Xylose die Formel



oder deren Spiegelbild hätte, denn dann müsste entweder Zuckersäure oder Idozuckersäure die Configuration



haben und mithin optisch inactiv sein.

Für Xylose bleiben mithin nur die Formeln 3 und 4 und für die Xylo-Trioxylglutarsäure ist No. 10 fixirt. Daraus folgt ohne Weiteres für die ebenfalls inactive Ribo-Trioxylglutarsäure Form 9 und ferner für Ribose 1 oder 2. Endlich ergibt sich für Arabinose aus den Beziehungen zur Ribose Form 5 und 7.

Jetzt sind noch die Formeln der *d*- und *l*-Verbindungen zu bestimmen. Dazu ist wiederum eine willkürliche Wahl erforderlich.

Um in Uebereinstimmung mit dem Vorhergehenden zu bleiben, gebe ich der natürlichen Xylose Formel 3. Um nun für die natürliche *l*-Arabinose zwischen 5 und 7 zu entscheiden, ist es nöthig, sie mit der Xylose zu verknüpfen und das muss wieder durch die Zuckersäure geschehen. Dass beide Pentosen durch die Cyanhydrinreaction und nachfolgende Oxydation in dieselbe *l*-Zuckersäure übergehen, ist nur möglich, wenn *l*-Arabinose die Configuration 5 hat. Sobald aber die Formeln der Xylose, Arabinose und Zuckersäure festgestellt sind, kann alles Uebrige wie oben deducirt werden.

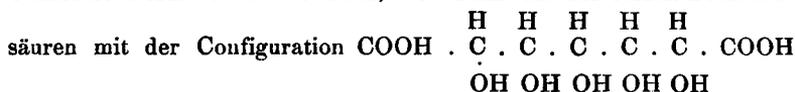
Man sieht, dass beide wesentlich verschiedene Wege zu dem gleichen Resultat führen, wodurch dessen Zuverlässigkeit selbstverständlich erhöht wird. Noch einfacher würde sich die Lösung der Frage gestalten, wenn es gelingt, die Pentosen mit den Weinsäuren zu verknüpfen.

Im Wesentlichen unabhängig von den vorhergehenden Betrachtungen ist die Configurationsbestimmung in der Dulcigruppe¹⁾. Im Mittelpunkte derselben steht die Schleimsäure, welche mit allen übrigen Gliedern experimentell in Zusammenhang gebracht und ausserdem mit voller Schärfe als inactives System erkannt ist. Für sie bleibt mithin nur die Wahl zwischen den Formeln 35 und 36, welche durch ihre Beziehungen zur Rhamnose entschieden wird. Diese Methylpentose liefert bei energischer Oxydation active Trioxyglutarsäure. Eine ähnliche Verwandlung erfahren ihre beiden Carbonsäuren. Da die α -Rhamnohexonsäure Schleimsäure giebt, so ist für letztere Form 36 ausgeschlossen, denn sie kann nicht mit derjenigen einer activen Trioxyglutarsäure in Einklang gebracht werden. Somit bleibt für Schleimsäure nur 35 und weiterhin für die beiden Galactosen 27 und 28 übrig. Soll nun noch die Form der *d*- und *l*-Verbindung festgestellt werden, so muss man, da Uebergänge zwischen Mannit- und Dulcigruppe leider noch fehlen, die β -Rhamnohexonsäure zu Hülfe nehmen. Dieselbe giebt bei der Oxydation *l*-Taloschleimsäure. Da letztere zur Schleimsäure im selben geometrischen Verhältniss steht, wie die β -Rhamnohexonsäure zur α -Verbindung, so ergibt sich der wichtige Schluss, dass bei der Oxydation der Rhamnose und ihrer Carbonsäuren das Methyl abgespalten wird. Nach Erledigung dieser Frage ist es klar, dass die Rhamnose nur dann *l*-Trioxyglutarsäure geben kann, wenn sie die Configuration 39 hatt. Daraus ergeben sich weiter die Formeln der Rhamnohexonsäuren, der Taloschleimsäuren, sowie der drei Zucker, welche in der Dulcigruppe stehen.

Die Ableitung der Schleimsäureformel kann auch noch auf anderem Wege, allerdings wiederum durch Ausschluss der Nummer 36 geschehen. Die aus der Galactose entstehenden α - und β -Galahepton-

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

säuren liefern bei der Oxydation zwei isomere Heptanpentoldisäuren, welche beide optisch activ sind. Das wäre nicht möglich, wenn Galactose Form 29 oder 30 hätte, weil dann eine der beiden Dicarbonsäuren mit der Configuration



inactiv sein müsste.

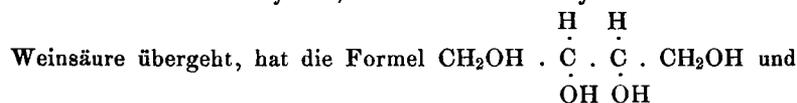
Endlich ist Formel 35 allein geeignet, die Verwandlung der Schleimsäure in Traubensäure einfach zu deuten ¹⁾.

Die Alloschleimsäure ist der Vorsicht halber mit einem Fragezeichen angeführt, weil ihre intramoleculare Inactivität noch nicht mit voller Sicherheit bewiesen wurde.

Die Formeln 42—45, welche den Glucoheptosen und zugehörigen Dicarbonsäuren zugetheilt sind, wurden einerseits aus der Configuration des Traubenzuckers und andererseits aus der Inactivität der α -Glucoheptanpentoldisäure abgeleitet ²⁾. Die Configuration der Glucuronsäure (46) folgt aus der Verwandlung in die Gulonsäure und diejenigen der Fructose oder des Isoglucosamin aus den bekannten Beziehungen zu dem Mannit und der Glucose. Von den natürlichen Zuckern fehlt in der Tabelle nur die Sorbose. Da sie ein Keton des Sorbits ist, aber ein Osazon giebt, welches sowohl vom Glucosazon wie vom Gulosazon verschieden ist, so hat sie vielleicht die Structur $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Dieselbe würde allerdings mit der Verwandlung in Trioxyglutarsäure schwer zu vereinigen sein; aber man darf nicht vergessen, dass die von Kiliani und Scheibler ³⁾ erhaltene Menge der Säure sehr klein war und dass darum diese Reaction keine entscheidende Bedeutung haben kann. Aehnliche Zweifel bestehen über die Structur der Isozuckersäure und Chitonsäure, für welche in dem theoretischen System der Zuckergruppe kein Platz mehr ist und welche auch durch abweichendes chemisches Verhalten ihre Sonderstellung verrathen ⁴⁾.

In der Reihe der Tetrosen, welche in die letzte Tabelle absichtlich nicht aufgenommen wurden, sind stereoisomere Formen nur bei den Alkoholen und Dicarbonsäuren bekannt.

Der natürliche Erythrit, welcher durch Oxydation in inactive



der zweite von Griner synthetisch gewonnene Tetrin ist wohl die racemische Verbindung der zwei einzigen activen Systeme.

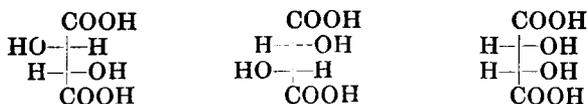
¹⁾ Diese Berichte 27, 394.

²⁾ Ann. d. Chem. 270, 65.

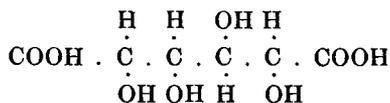
³⁾ Diese Berichte 21, 3278.

⁴⁾ E. Fischer und F. Tiemann 27, 138.

Die Formeln der drei Weinsäuren sind



wovon die letzte der inactiven Verbindung gehört. Aber welche von den beiden anderen repräsentirt die Rechtsweinsäure? Diese Frage wäre früher überflüssig gewesen; sie ist es aber nicht mehr, seit bei den Zuckern bestimmte Formeln für *d*- und *l*-Verbindung gewählt und dadurch auch die vorliegenden Formeln eindeutig geworden sind. Leider ist der einzige bekannte Uebergang von den Zuckern zu den activen Weinsäuren, die Verwandlung der *d*-Zuckersäure in Rechtsweinsäure nicht entscheidend, da das Molekül



je nach der Stelle, an welcher die Sprengung der Kohlenstoffkette erfolgt, alle drei Weinsäuren geben kann ¹⁾.

Eindeutig würde aber das Resultat sein, wenn man die Xylose nach dem Verfahren von Wohl abbaut und die dabei entstehende Tetrose in Dicarbonsäure überführt. Das scheint mir vorläufig der aussichtsvollste Weg zu sein, die Configuration der beiden Weinsäuren und aller damit verwandten Substanzen, wie Aepfelsäure, Asparaginsäure u. s. w. festzustellen.

Die gleiche Aufgabe lässt sich natürlich verallgemeinern und schliesslich auf alle aliphatischen Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen übertragen. Der experimentellen Forschung ist damit ein neues weites Feld eröffnet und da die Bearbeitung desselben in letzter Linie immer an die Zucker anknüpfen muss, so wird sie uns neben einem allgemeinen stereochemischen System der Fettgruppe zweifellos auch manche neue Erfahrungen über die Umformungen der Kohlenhydrate verschaffen, welche besonders der Pflanzen- und Thierchemie von Nutzen sein können.

Nomenclatur.

In dem Maasse wie die stereochemische Forschung ihren Kreis erweitert, wird auch das Bedürfniss wachsen, für ihre Resultate einen möglichst kurzen Ausdruck zu haben.

Die Configurationsformeln lassen an Klarheit nichts zu wünschen übrig, aber sie sind nicht registrirbar und ausserdem zu platzraubend. Die Wahl von empirischen Namen hat aber eine natürliche Grenze und schou glaube ich in der Zuckergruppe nothgedrungen das Maass

¹⁾ Diese Berichte 27, 394.

des Erlaubten überschritten zu haben. Wörter wie Idose, Gulose, Talose, Ribose werden vielleicht, wenn die Producte in der Natur gefunden werden oder ein anderes specielles Interesse gewinnen, dauernd in Gebrauch bleiben; aber als blosse Namen von chemischen Individuen haben sie meiner Ansicht nach nur eine ephemere Berechtigung. Das gilt noch mehr von Ausdrücken wie Ribo-Trioxylglutarsäure oder α -Rhamnohexonsäure u. s. w., welche nicht einmal den Vorzug der Kürze besitzen. An ihre Stelle werden voraussichtlich rationelle Namen treten und um ihre Bildung zu ermöglichen schlage ich vor, die Configuration wieder durch die Zeichen + und — anzugeben. Dieselben sollen aber nicht, wie früher bei van't Hoff, den Einfluss des einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffs auf die optischen Eigenschaften des Moleküls, sondern nur die Lage eines Substituenten auf der rechten oder linken Seite der obigen Configurationen ausdrücken. Um Zweideutigkeit zu vermeiden, ist es zuerst nöthig, die Stellung der Formel und die Reihenfolge der asymmetrischen Kohlenstoffe zu vereinbaren. In theilweiser Anlehnung an die Beschlüsse des Genfer Congresses befürworte ich für die Zuckergruppe, wo es sich bisher nur um Verbindungen mit normaler Kohlenstoffkette handelt, folgenden Modus. Die Formel wird stets so betrachtet, dass bei den Zuckern die Aldehyd- resp. Ketongruppe und bei den einbasischen Säuren das Carboxyl oben steht, wie es in der Tabelle III schon geschehen, ferner die Zählung beginnt von oben und das Zeichen + oder — bedeutet die Lage des Hydroxyls.

Je nachdem man dann die von mir vorgeschlagene specielle oder die in Genf beschlossene allgemeine Nomenclatur anwendet, erhält man folgende Namen:

Traubenzucker = Hexose + — + + oder Hexan-
 pentolal + — + +
 l-Glucose = Hexose — + — — oder Hexanpentolal — + — —
 Xylose = Pentose + — + oder Pentantetrolal + — +
 Rhamnose = Methylpentose + + — ? oder Hexan-
 2, 3, 4, 5-tetrolal + + — ?
 d-Gluconsäure = Hexonsäure + — + + oder Hexan-
 pentolsäure + — + +

Dass die erwähnten Zucker Aldosen sind, braucht nicht besonders gesagt zu werden, da es von selbst aus der Zahl der sterischen Zeichen folgt; denn 4 asymmetrische Kohlenstoff sind nur in den Aldohexosen vorhanden.

Anders steht es bei den Ketosen, wo die Stellung der Keton-
 gruppe bezeichnet werden muss, z. B.

d-Fructose = α -Ketohexose — + + oder Hexanpentol-
 2-on — + +

Bei symmetrischer Structur, also in der Zuckergruppe bei den Disäuren und den Alkoholen, giebt es keine bevorzugte Stellung; in Folge dessen erhält man hier unter der Voraussetzung, dass die Zählung immer von Oben nach Unten geht, eine doppelte sterische Bezeichnung, z. B.

d-Zuckersäure = Hexantetroldisäure + - - + + oder - - + -

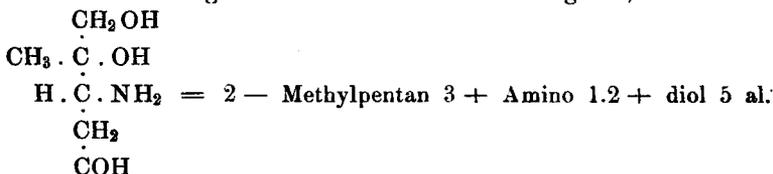
l-Zuckersäure = Hexantetroldisäure - + - - oder + + - +

Inactive Weinsäure = Butandioldisäure + + oder - -

Dulcit = Hexanhexol + - - + oder - + + -

Selbstverständlich genügt das eine der beiden Zeichen, weil dadurch die Configuration eindeutig angegeben ist.

Dasselbe Princip lässt sich nun auf alle übrigen Verbindungen der Fettreihe (m. m. auch auf cyclische Systeme) mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen anwenden, sobald man sich über die Betrachtung der Configurationsformel geeinigt hat. Meiner Ansicht nach ist es am einfachsten, den Beschlüssen des Genfer Congresses folgend die Formel immer so zu stellen, dass die gewöhnliche Nummerirung der Substituenten oben beginnt, und dann bei complicirten Systemen das sterische Zeichen gleich hinter der Nummer anzugeben, z. B.



Einfluss der Configuration auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Dass der räumliche Bau des Moleküls nicht allein das optische Drehungsvermögen¹⁾ sondern auch die übrigen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt, Beständigkeit in der Wärme, stark verändern kann, dafür bietet die Zuckergruppe viele Beispiele. Während die Spiegelbildformen, wie man nach früheren Erfahrungen erwarten musste, auch hier sich völlig gleich verhalten, bilden andere Isomere, wie Schleimsäure und Zuckersäure oder Dulcit und Talit, auffallende Gegensätze.

Eine Gesetzmässigkeit lässt sich vorläufig nicht erkennen. Nur soviel ist zu bemerken, dass die optisch inactiven Systeme vielfach geringere Löslichkeit und höheren Schmelzpunkt, als die Isomeren zeigen. Das gilt für Schleimsäure, Alloschleimsäure, Xylo- und Ribotrioxylglutarsäure, α -Glucoseptanpentoldisäure, Dulcit und Adonit.

¹⁾ Vergl. van't Hoff. Die Belagerung der Atome im Raume, 2te Auflage, S. 119.

Anders verhalten sich aber wieder Xylit und α -Glucoseptit, sowie bekanntlich die inactive Weinsäure.

Unter der chemischen Eigenschaften, welche durch die Configuration beeinflusst werden, steht in erster Linie die Fähigkeit, racemische Verbindungen zu bilden. Dieselbe gehört allein den Spiegelbildformen, fehlt aber zuweilen auch bei diesen. Eine solche längst bekannte Ausnahme bilden die beiden Natriumammoniumtartrate, bei welchen nach den interessanten Beobachtungen von Wyruboff¹⁾ und van't Hoff und van Deventer²⁾ das racemische System nur oberhalb einer scharf abgegrenzten Temperatur existirt.

Das zweite Beispiel für getrennte Krystallisation der activen Antipoden gab das Asparagin³⁾ und dazu kam dann in der Zuckergruppe das Gulonsäurelacton⁴⁾. Letztere Beobachtung hat mich veranlasst, den Unterschied zwischen racemischen Verbindungen und optisch-inactiven mechanischen Gemischen scharf zu betonen und die Frage nach den Kriterien der Racemie aufzuwerfen. Im Gaszustande und in verdünnten Lösungen scheint dieselbe nicht vorzukommen. Wie es bei den Flüssigkeiten damit steht, ist bisher kaum geprüft worden. Vielleicht findet man hier das entscheidende Merkmal in Veränderungen des spec. Gewichts, der Lichtbrechung, der magnetischen Rotation oder in einer eventuellen Wärmeentwicklung, welche beim Vermischen der beiden optischen Antipoden eintritt⁵⁾.

1) Compt. rend. 102, 627.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173.

3) Piutti, Compt. rend. 103, 134; Körner und Menozzi, diese Berichte 21, Ref. 87.

4) Diese Berichte 25, 1025. Später hat Purdie (Trans. Chem. Soc. 1893, 1143) noch die getrennte Krystallisation der beiden Zinkammoniumlactate beobachtet.

5) Meine frühere Bemerkung (diese Berichte 27, 1525, Anm.), dass das flüssige, inactive Coniin in keiner Weise als racemische Verbindung gekennzeichnet sei, ist vor Kurzem von Hrn. Ladenburg (diese Berichte 27, 3065) bestritten worden. Aus der Beobachtung, dass ein Gemisch von *d*- und *l*-Coniin mit einem Ueberschuss des letzteren durch partielle Fällung mit Kaliumcadmiumjodid in schwächer und stärker drehende Antheile getrennt werden kann, folgert er, dass das inactive Coniin kein blosses Gemisch der beiden activen Formen sein könne und er sieht in der Veränderung des Drehungsvermögens durch solche partielle Fällung sogar eine allgemeine Methode, um Racemie zu erkennen. Aber dieser Schluss ist offenbar unrichtig. Die Wahrnehmung des Hrn. Ladenburg spricht nur für die Racemie des festen Coniincadmiumjodids, aber sie beweist nicht das Geringste für die inactive Base selbst oder deren andere Salze. Mir ist im Gegentheil die Racemie der flüssigen Base sehr unwahrscheinlich, da sie genau dasselbe specifische Gewicht wie die active *d*-Verbindung hat (Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 81). So lange man also mit dem Worte racemisch nur die wahren

Bei festen Substanzen hat man bekanntlich in der krystallographischen Untersuchung das sicherste Mittel, mit Hilfe der hemidrischen Flächen die Racemie festzustellen oder auszuschliessen. Aber dieselbe erfordert gut ausgebildete Krystalle und ist deshalb nur in den seltensten Fällen auszuführen. Ich habe darum als weiteres Kriterium den Schmelzpunkt empfohlen. Da einfache Gemische durchgehends niedriger schmelzen, als die reinen Bestandtheile, so ist eine Erhöhung des Schmelzpunktes bei inactiven Substanzen das Zeichen der Racemie. Auf diese Weise sind als wahre racemische Verbindungen folgende Glieder der Zuckergruppe charakterisirt: *i*-Mannonsäurelacton, *i*-Galactonsäurelacton, *i*-Mannit, *i*-Talit, *i*-Mannoheptit, *i*-Mannonsäurephenylhydrazid, ferner die Phenyllosazone der *i*-Glucose, *i*-Galactose, *i*-Gulose und *i*-Arabinose.

In einigen Fällen (*i*-Galactonsäurephenylhydrazid, *i*-Gulonsäurephenylhydrazid) wurde dagegen keine Veränderung und in vielen anderen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet. Das Letztere gilt für *i*-Gulonsäurelacton, *i*-Mannoheptonsäurelacton, *i*-Glucosediphenylhydrazon, *i*-Mannoheptosephenylhydrazon, *i*-Tribenzalmanit.

Hier bleibt zunächst die Frage, ob Racemie besteht, unentschieden, wenn auch der Verdacht nahe liegt, dass sie fehlt, wie es beim Gulonsäurelacton thatsächlich nachgewiesen ist.

Zuweilen lässt sich die Racemie auch schon durch die chemische Analyse erkennen, denn wenn die inactive Substanz eine andere Zusammensetzung wie die optischen Componenten hat, so ist sie sicher kein blosses Gemisch derselben. Das trifft öfters zu bei Salzen, wo die Menge des Krystallwassers wechselt. Längst bekannt ist der Unterschied zwischen den wein- und traubensauren Salzen. Dasselbe habe ich beobachtet bei dem Kalksalz der *i*-Mannonsäure ¹⁾, welches im Gegensatz zu den activen Componenten wasserfrei krystallisirt, ferner bei dem Calcium- und Baryumsalz der *i*-Galactonsäure ²⁾.

Auch aus der veränderten Löslichkeit kann man manchmal auf Racemie schliessen. Wenn z. B. das *i*-galactonsaure Calcium 20 Mal soviel heisses Wasser zur Lösung verlangte, als die activen Salze ³⁾, so ist damit auch seine racemische Natur bewiesen. Dagegen würde der Schluss unsicher sein, wenn der Unterschied in der Löslichkeit nur klein wäre.

Jedenfalls bleiben trotz der verschiedenen Merkmale eine Reihe von Fällen übrig, wo die Racemie durchaus zweifelhaft ist.

Ich habe mir nun auch die Frage vorgelegt, ob bei Molekülen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomeu partielle Racemie

Analogen der Traubensäure, aber nicht bloss inactive Gemische von zwei optischen Antipoden bezeichnet, verdient das inactive Coniin meiner Meinung nach nicht als *r*-Verbindung aufgeführt zu werden.

¹⁾ Diese Berichte 23, 377. ²⁾ *ibid.* 25, 1253. ³⁾ *ibid.* 25, 1253.

eintreten kann, ob Substanzen wie *d*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welche in Bezug auf 1 Atom oder wie *l*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welche bei 3 Atomen sich wie Spiegelbilder zu einander verhalten, eine Verbindung bilden können, welche selbstverständlich noch optisch activ sein müsste. Bisher ist mir die Isolirung einer solchen Combination nirgendwo gelungen. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen *l*-Mannonsäure und *d*-Gluconsäure, welches zum Syrup verdampft war, schied sich z. B. reines *l*-Mannonsäurelacton ab und aus dem Gemisch der Kalksalze krystallisirte zuerst der *d*-gluconsäure Kalk und später getrennt davon das *l*-mannonsäure Salz.

Obschon negative Resultate nur eine beschränkte Beweiskraft haben, so kann man doch bei den jetzt vorliegenden Beobachtungen sagen, dass gewiss keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden ist.

Ein zweiter chemischer Vorgang, welcher durch die Configuration beeinflusst wird, ist die Lactonbildung. Dieselbe findet allerdings bei allen bis jetzt bekannten Oxysäuren der Zuckergruppe mit 5 und mehr Kohlenstoff statt und das Gleiche darf man auch noch von den verschiedenen Tetronsäuren nach dem Beispiel der Phenyltetronsäure¹⁾ erwarten. Aber mit der Configuration ändert sich die Leichtigkeit, Schnelligkeit und Vollständigkeit der Reaction, sowie die Beständigkeit des einmal gebildeten Lactons gegen Wasser.

Die Mannonsäure z. B. geht in wässriger Lösung schon bei 0° verhältnissmässig rasch in Lacton über, bei 100° findet das Gleiche ausserordentlich schnell und vollständig statt und dementsprechend ist das Lacton gegen siedendes Wasser unempfindlich. Bei der Gluconsäure findet auch schon in der Kälte Lactonbildung statt, aber sie erfolgt langsam und wird auch bei 100° nicht vollständig. Umgekehrt wird ihr Lacton von Wasser in der Kälte allerdings recht langsam, in der Wärme aber sehr rasch theilweise in Säure zurückverwandelt.

Die meisten übrigen Lactone werden von kaltem Wasser gar nicht und manche derselben, wie Mannon-, Gulon-, Mannohepton-, α -Glucohepton-, α -Glucooctonsäure-Lacton, auch von warmem Wasser nicht verändert. Mangelhaft untersucht sind bis jetzt die Lactone der Xylon-, Idon-, Talon- und Gluconononsäure, welche noch nicht krystallisirt gewonnen wurden.

Grösser sind die Unterschiede bei den zweibasischen Säuren. Von den drei bekannten Pentantrioldisäuren hat bisher nur die Verbindung (+ + +), d. h. die Ribotrioxylglutarsäure ein krystallisirtes Monolacton²⁾ geliefert. Ob die beiden anderen beim Verdampfen der

¹⁾ Diese Berichte 25, 2557.

²⁾ Diese Berichte 24, 4222.

Lösung partiell das Gleiche thun, was ich nach anderen Beobachtungen allerdings für wahrscheinlich halte, bleibt noch zu prüfen.

Die Hexantetrolsäuren scheinen mit Ausnahme der Mannozuckersäuren ebenfalls nur Monolactone zu bilden. Davon sind die Derivate der Zucker-¹⁾ und Schleimsäure²⁾ isolirt; von letzterem weiss man auch, dass es durch Wasser schon in der Kälte langsam in die Disäure zurückverwandelt wird.

Die Mannozuckersäure verwandelt sich dagegen leicht und völlig in das neutrale Doppellacton. Sie weicht aber auch in anderen Eigenschaften auffallend von den Isomeren ab; denn sie reducirt die Fehling'sche Lösung und färbt sich mit Alkalien gelb. Dieses Verhalten ist schon Kiliani³⁾, dem Entdecker der *l*-Verbindung, aufgefallen, und ich selbst habe sie deshalb früher für eine eigenartige Aldehyd- oder Ketonsäure gehalten. Da sie aber normale Salze und Phenylhydrazide bildet, da sie ferner durch Wasserentziehung in Dehydroschleimsäure⁴⁾ und durch Reduction mit Natriumamalgam wieder in Mannonsäure⁵⁾ verwandelt wird, so habe ich meine Ansicht ändern müssen und halte nun auch Zweifel an der Richtigkeit der von Kiliani angenommenen Structur für unbegründet.

Die leichte Oxydirbarkeit und die Fähigkeit, ein Doppellacton zu bilden, zwischen denen wohl noch ein näherer Zusammenhang besteht, sind vielmehr als Folge ihrer eigenartigen Configuration zu betrachten.

Von den fünf bekannten Heptanpentoldisäuren ist die Mannoverbindung bezüglich der Lactonbildung nicht geprüft worden; die vier anderen bilden sämmtlich Monolactone.

Bei den Alkoholen verändert sich mit der Configuration namentlich die Fähigkeit, Aldehyde in acetalartiger Bindung aufzunehmen⁶⁾. Während Xylit und Adonit mit Bittermandelöl leicht eine Dibenzalverbindung erzeugen, kennt man beim Arabit nur ein Monobenzalderivat. Während Mannit und Talit drei Benzaldehyde aufnehmen, begnügt sich der α -Glucoheptit trotz seiner sieben Hydroxyle wieder mit einem Molekül.

Die hier zusammengestellten Unterschiede sind so gross und zahlreich, dass sie ein neues Bild von dem Wesen der sog. optischen Isomerie geben. Solange man dieselbe nur an den Spiegelbild-Formen studirte, musste man bei der Anschauung stehen bleiben, dass sie auf das chemische Verhalten einer Substanz keinen Einfluss ausübe, denn erst bei Anwendung asymmetrischer Agentien, wie der Enzyme, werden hier Verschiedenheiten wahrnehmbar⁷⁾.

1) Tollens und Sohst, Ann. d. Chem. 245, 1.

2) Diese Berichte 24, 2141.

3) Diese Berichte 20, 341.

4) Diese Berichte 24, 2140.

5) Diese Berichte 24, 1845.

6) Diese Berichte 27, 1530.

7) Diese Berichte 27, 2985.

Aus den vorliegenden Beobachtungen, wie sie in gleicher Ausdehnung bisher in keiner anderen Gruppe angestellt werden konnten, geht nun aber deutlich genug hervor, dass dieselbe Art der Isomerie auch die chemischen Verwandlungen verändert und mindestens ebenso grosse Differenzen bewirkt, als man bei ungesättigten oder cyclischen Stereoisomeren bisher gefunden hat. Ja der Gegensatz zwischen Mannozuckersäure und den übrigen Hexantetroldisäuren geht so weit, dass ich mich lange gesträubt habe, an die Gleichheit ihrer Structur zu glauben.

Bedeutung der stereochemischen Resultate für die Physiologie.

Nachdem die Systematik der Monosaccharide mit der Feststellung der Configurationsformeln im Wesentlichen zum Abschluss gelangt ist, liegt es nahe, die Erfahrungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, auch für die Zwecke der biologischen Forschung nutzbar zu machen.

Keine Veränderung der Zucker hat sich so abhängig von der Configuration gezeigt, wie die alkoholische Gährung. Von den 9 geprüften Aldohexosen sind nur drei mit sehr ähnlichem Aufbau, die *d*-Glucose, *d*-Mannose und *d*-Galactose und von den Ketosen nur die mit jenen nahe verwandte *d*-Fructose dazu befähigt. Andererseits ist die Hefe gegen grobe Veränderungen des Zuckermoleküls unempfindlich, vorausgesetzt, dass sie dasselbe glatt in Kohlensäure und Alkohol spalten kann; denn die Glycerose und die Mannonose, welche gerade so wie die Hexosen und im Gegensatze zu den Pentosen, Heptosen, Octosen diese Bedingung erfüllen, sind ebenfalls gärfähig. Wir stehen hier vor der neuen und gewiss überraschenden Thatsache, dass die gewöhnlichste Function eines Lebewesens mehr von der molecularen Geometrie als von der Zusammensetzung des Nährmaterials abhängt. Dieselbe bildet eine wesentliche Erweiterung der älteren Beobachtung von Pasteur, dass Mikroorganismen von 2 Spiegelbildformen nur eine verändern; denn bei den Zuckern handelt es sich nicht mehr allein um den Gegensatz von Rechts und Links, sondern die Gährbarkeit richtet sich nach der gesammten Configuration und ändert sich stufenweise mit derselben, wie am besten der Vergleich von Traubenzucker, Galactose und Talose zeigt. Um das merkwürdige Phänomen zu erklären, haben Thierfelder und ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die bei der Gährung thätigen Agentien der Hefezelle, welche zweifellos wie die meisten complicirten Stoffe des Organismus asymmetrisch sind, nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit welchen sie eine verwandte Configuration haben.¹⁾ Auch diese Hypothese hat einige Aehnlichkeit mit einem Ausspruch

¹⁾ Diese Berichte 27, 2031.

Pasteurs¹⁾, welcher den von Piutti²⁾ beobachteten, verschiedenen Geschmack der beiden optisch isomeren Asparagine mit der Asymmetrie der Nervensubstanz in Zusammenhang bringt.

Aber allen derartigen Betrachtungen war das Zeichen grosser Unsicherheit aufgeprägt, so lange biologische Vorgänge ihre einzige thatsächliche Unterlage bildeten. Glücklicherweise ist es in letzter Zeit gelungen, die gleiche Beobachtung bei den Enzymen zu machen und dadurch die Erscheinung auf das rein chemische Gebiet zu verlegen³⁾.

Durch die Untersuchungen von Pasteur weiss man zwar längst, dass zwei optische Antipoden mit einer dritten asymmetrischen Substanz Verbindungen bilden, welche sich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Krystallwassergehalt unterscheiden. Aber diese Differenzen sind die gleichen, wie man sie bei wein- und traubensauren Salzen findet und können kaum als chemische im engeren Sinne des Wortes gelten.

Ganz anders liegt die Sache bei der Wirkung der Enzyme und der Gährungsfermente, wo ein tief eingreifender chemischer Process je nach der Configuration des Gährmaterials leicht oder gar nicht stattfindet. Hier übt offenbar der geometrische Bau auf das Spiel der chemischen Affinitäten einen so grossen Einfluss, dass mir der Vergleich der beiden in Wirkung tretenden Moleküle mit Schlüssel und Schloss erlaubt zu sein schien. Will man auch der Thatsache, dass einige Hefen eine grössere Zahl von Hexosen als andere vergähren können, gerecht werden, so liesse sich das Bild noch durch die Unterscheidung von Haupt- und Specialschlüssel vervollständigen.

Diese stereochemische Auffassung der Gährung und analoger Stoffwechselfprocesse experimentell zu verfolgen, dürfte nicht allzu schwer sein, da Fütterungsversuche mit den isomeren Zuckern bei den verschiedensten Lebewesen ausgeführt werden können. In beschränktem Maasse ist das bereits in den letzten Jahren durch Kütz, Voit und Cremer geschehen, um die Glycogenbildung im Thierleibe zu studiren.

Ihre Beobachtungen haben zu dem bemerkenswerthen Resultate geführt, dass die gäbrfähigen Zucker auch die wahren Glycogenbilder sind. Ferner darf man daraus folgern, dass der Thierkörper im Stande ist, Traubenzucker aus seinen Isomeren Fructose, Mannose und Galactose zu bereiten. Umgekehrt wird die letztere als Bestandtheil des Milchzuckers vom säugenden Thier aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Traubenzucker der Nahrung erzeugt. Dass solche Verwandlungen durch directe räumliche Umlagerung, welche nach den

1) Compt. rend. 103, 138.

2) Compt. rend. 103, 134.

3) Diese Berichte 27, 2985.

vorliegenden Beobachtungen hohe Temperatur erfordern, oder durch totalen Zerfall und neuen Aufbau des Moleküls geschehen, halte ich für gleich unwahrscheinlich. Sehr viel einfacher ist die Annahme ¹⁾, dass von den 5 Alkoholgruppen des Moleküls eine vorübergehend zur Ketongruppe oxydirt, wobei die Asymmetrie des betreffenden Kohlenstoffs verschwindet, und dann durch Reduction zurückgebildet wird. Als Beispiele führe ich folgende von mir beobachteten Uebergänge an: Traubenzucker-Glucoson-Fruchtzucker, Mannit-Fruchtzucker-Sorbit, Dulcit-Ketose-*i*-Talit.

Auf ähnliche Art, wenn auch mit einer grösseren Zahl von Zwischengliedern, vollzieht sich die Verwandlung des Traubenzuckers in Gulose oder der *d*-Galactose in *l*-Galactose.

Dass man die Configurationsformeln auch noch benutzen kann, um Hypothesen über die Entstehung der Pentosen u. s. w. aus den Hexosen der Assimilation aufzustellen, wie es von de Chalmot ²⁾ kürzlich geschah, versteht sich von selbst. Nur darf man nicht vergessen, wie klein und unsicher die thatsächliche Basis ist, auf welcher die Speculation sich dann bewegt.

Ungleich werthvoller erscheint mir die Benutzung der neuen Gesichtspunkte, welche die Stereochemie der Zucker darbietet, für die Betrachtung der Assimilation selbst. Sind die optisch activen Kohlenhydrate, welche sich um den Traubenzucker gruppieren, die einzigen Producte derselben? Als ich diese Frage zum ersten Mal aufwarf, hielt ich es noch für möglich, dass die Pflanze, gerade so wie die chemische Synthese, zunächst inactiven Zucker bereite, und später die *l*-Verbindung für noch unbekannte Zwecke verwende ³⁾. Ich habe mich seitdem aber vergebens bemüht, *l*-Glucose oder *l*-Fructose in den Blättern zu finden, und seit den ausgezeichneten quantitativen Untersuchungen von Brown und Morris ⁴⁾ über die Bildung von Trauben-, Frucht-, Rohr-, Malzzucker und Stärke in den grünen Pflanzen ist kein Zweifel mehr möglich, dass *d*-Glucose und *d*-Fructose, bezw. ihre Polysaccharide, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch in ganz überwiegender Menge bei der Assimilation entstehen.

Nach dem Vorgange von Pasteur erblickt man darin einen principiellen Unterschied zwischen der natürlichen und der künstlichen Synthese. Da die letztere stets racemische Producte liefert, so sagt man, sie verlaufe symmetrisch. In Wirklichkeit gilt das letztere aber nicht mehr für Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Geschähe der Aufbau der Hexosen aus Formaldehyd oder Glycerose oder Acroleinbromid ganz symmetrisch, so wären die Aussichten für die Bildung der 16 isomeren Aldosen oder 8 Ketosen

¹⁾ Diese Berichte 27, 1525.

²⁾ Diese Berichte 27, 2722.

³⁾ Diese Berichte 23, 2138.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 1893, 604.

gleich gross. Es ist mir aber trotz aller Bemühungen nicht gelungen, ausser der α -Acrose noch eine der bekannten Hexosen (selbstverständlich in racemischer Form) zu finden, und die β -Acrose oder Formose kommen auch nicht in Betracht, da sie eine anormale Kohlenstoffkette zu enthalten scheinen. Daraus folgt also, dass einzelne Configurationen bei der Synthese bevorzugt werden und Gleichberechtigung nur noch für die Spiegelbilder besteht. Mit diesem Resultate nicht zufrieden, habe ich dann die gleiche Frage bei der Synthese neuer Zucker durch die Cyanhydrinreaction genauer untersucht und gefunden, dass bei einmal vorhandener Asymmetrie des Moleküls auch der weitere Aufbau im asymmetrischen Sinne erfolgt¹⁾. Denkt man sich nun die Mannononose, welche aus der Mannose durch solche einseitige dreimalige Anlagerung von Blausäure entsteht, so gespalten, dass die ursprüngliche Hexose zurückgebildet wird, so würde das zweite Product mit 3 Kohlenstoff auch ein optisch actives System sein. Das eine active Molekül hätte dann ein zweites geboren. Diese Vorstellung giebt, wie mir scheint, eine einfache Lösung für das Räthsel der natürlichen asymmetrischen Synthese. Die Bildung des Zuckers vollzieht sich, wie die Pflanzenphysiologen annehmen, im Chlorophyllkorn, welches selbst aus lauter optisch activen Stoffen zusammengesetzt ist. Ich denke mir nun, dass der Zuckerbildung die Entstehung einer Verbindung von Kohlensäure oder Formaldehyd mit jenen Substanzen vorausgeht²⁾ und dass dann die Condensation zum Zucker bei der schon vorhandenen Asymmetrie des gesammten Moleküls ebenfalls asymmetrisch verläuft. Der fertige Zucker würde aus dem Gesamtmolekül losgelöst und später von der Pflanze wie bekannt zur Bereitung der übrigen organischen Bestandtheile benutzt. Deren Asymmetrie erklärt sich also ohne weiteres aus der Natur des Baumaterials. Sie liefern selbstverständlich auch den Stoff zu neuen Chlorophyllkörnern, welche wieder activen Zucker bereiten, und auf diese Art pflanzt sich die optische Activität von Molekül zu Molekül fort, wie das Leben von Zelle zu Zelle geht.

Es ist also nicht nöthig, die Bildung der optisch activen Substanzen im Pflanzenleibe auf asymmetrische Kräfte zurückzuführen, welche ausserhalb des Organismus liegen, wie Pasteur vermuthete³⁾. Die Ursache liegt vielmehr in dem chemischen Molekül des Chlorophyllkorns, welches den Zucker bereitet und mit dieser Vorstellung ist der Unterschied zwischen der natürlichen und der künstlichen

¹⁾ Vergl. S. 3202 u. 3210.

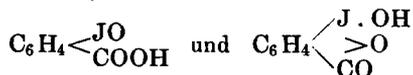
²⁾ Stohmann macht aus ganz anderen Gründen eine ähnliche Annahme (Zeitschr. f. Biologie 1894).

³⁾ Vortrag in der Société chim. de Paris. 3. Februar 1860.

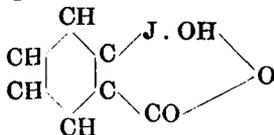
Synthese gänzlich beseitigt¹⁾. Selbstverständlich ist damit aber noch keineswegs die weitere Frage gelöst, warum die Natur nicht auch das chemische Spiegelbild zu der bestehenden Flora und Fauna geschaffen hat, da doch ursprünglich die Bedingungen dafür nach unserem Ermessen gleich gewesen sein mussten.

587. **Wilhelm Raum: Ueber eine neue Klasse cyklischer Jodverbindungen der Jodosogruppe aus Jodphenyleessigsäure.** (Eingeg. am 10. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

V. Meyer und seine Mitarbeiter haben gezeigt, dass die *o*-Jodbenzoësäure durch Oxydationsmittel oder auf dem Wege über ihr Jodidchlorid leicht in *o*-Jodosobenzoësäure übergeführt wird, welche, wie Meyer und Wachter schon bei der Auffindung der Jodosobenzoësäure hervorhoben, in den tautomeren Formen



erscheint, gemäss der stets hervortretenden Neigung zur Erzeugung eines fünfgliedrigen Ringes, den die Formel:



noch deutlicher erkennen lässt.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das Verhalten der *o*-Jodphenyleessigsäure, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, untersucht, bei welcher möglicher Weise das Entstehen eines Ringes von 6 Gliedern zu erwarten war.

Zum Vergleiche habe ich dann auch die ihr isomere *p*-Säure untersucht.

¹⁾ Dieselben Ideen habe ich in etwas anderer Form bereits in einer gedruckten Rede »Die Chemie der Kohlenhydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie gehalten am 2. August 1894 in den militärärztlichen Bildungsanstalten zu Berlin« entwickelt, bevor die oben erwähnte Abhandlung von Stohmann erschienen und die neueste Auflage von van't Hoff's »Lagerung der Atome im Raum« in meine Hände gelangt waren. Letzterer hat ebenfalls (S. 29) ganz kurz darauf hingewiesen, dass im lebenden Organismus, welcher wesentlich aus activem Material besteht, sozusagen asymmetrische Bildungsverhältnisse vorhanden sind. Meine Darlegung unterscheidet sich von seiner rein theoretischen Deduction dadurch, dass ich unmittelbar an die Erfahrung anknüpfe und deshalb zu einer viel bestimmteren Anschauung gelange.