Zeit im Wasser befindliche Zucker und die Verschiedenheit würde noch grösser sein, ohne die früher beschriebene Birotation der krystallisirten Rhamnose.

Bemerkenswerth ist hier der rasche Verlauf der Hydrazonbildung. Die Reaction war vor Beginn der optischen Beobachtungen in beiden Fällen schon zu $\frac{3}{4}$ vollzogen.

Leider war es bei diesen quantitativen Versuchen nicht möglich, die Lösungen in kürzerer Zeit für die optische Probe herzustellen, sonst hätte man wahrscheinlich viel grössere Differenzen beobachtet.

Ueber die optischen Isomeren der d-Mannoheptonsäure, d-Mannoheptose und des Perseäts;

von *W. Stanley Smith*.

Emil Fischer und F. W. Passmore¹⁾ haben aus der natürlichen Mannose eine Reihe von kohlenstoffreicheren Zuckern nebst Derivaten dargestellt und die betreffende Abhandlung mit der Bemerkung geschlossen, dass man zweifellos aus der l-Mannose die optischen Antipoden jener Producte gewinnen könne. Diese Vermuthung wird durch die folgenden Versuche, welche ich auf Anregung von Professor Fischer anstellte, für die Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen vollauf bestätigt. Nach den bekannten Methoden habe ich die Säure, den Zucker und den siebenwerthigen Alkohol der l-Reihe dargestellt und mit den bekannten d-Verbindungen combinirt.

Bei der Mehrzahl dieser inactiven Producte kann man zweifelhaft sein, ob sie racemische Verbindungen oder nur mechanische Gemische der activen Componenten sind.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2226.

Nur beim i-Mannoheptit oder inactiven Perseit wird die Racemie durch den erheblich höheren Schmelzpunkt ausser Frage gestellt.

l-Mannoheptonsäure.

Die Säure entsteht durch Blausäure-Anlagerung an l-Mannose, in ähnlicher Weise wie die d-Mannoheptonsäure²⁾.

Der Zucker wird in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Blausäure versetzt, und bei Zimmertemperatur (17°) stehen gelassen. Schon nach 6—8 Stunden macht sich der Eintritt der Reaction bemerkbar, indem eine reichliche Ausscheidung von Amid stattfindet. Nach 24 Stunden wird die Lösung sammt dem ausgeschiedenen Amid in die zehnfache Menge warmes Wasser gegossen, und mit anderthalbmals soviel krystallisirtem Barythydrat, als Zucker angewendet, so lange gekocht, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken ist. Dabei entsteht das Barytsalz der l-Mannoheptonsäure. Zur Fällung des überschüssigen Barythydrates behandelt man die Lösung mit Kohlensäure, entfärbt durch Kochen mit Thierkohle und verdampft das farblose Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation.

Die Ausbeute betrug bei diesem Verfahren etwa 90 pC. des angewendeten Zuckers. Das Salz ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, in Alkohol ist es unlöslich. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus der zehnfachen Menge Wasser wird es ganz rein erhalten.

0,2559 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben
0,1011 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₇ H ₁₃ O ₈) ₂ Ba	
Ba	23,33	23,23

Um aus dem Barytsalz die freie Säure, resp. das Lacton zu gewinnen, wird dasselbe mit der berechneten Menge Schwefel-

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 370.

säure zersetzt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt. Der Rückstand, welcher ein Gemenge von Lacton mit etwas Säure ist, erstarrt beim Behandeln mit absolutem Alkohol nach einigen Stunden.

Für die Analyse wurde das Lacton einmal aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1580 g gaben 0,2342 CO₂ und 0,0820 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₇	Gefunden
C	40,38	40,42
H	5,77	5,76

Das l-Mannoheptonsäurelacton ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Es reagirt neutral und schmilzt bei 153—155°. Seine wässerige Lösung dreht nach rechts.

Eine Lösung von 5,27 pC. Gehalt hatte bei 20° das specifische Gewicht $d_4^{20} = 1,02$.

Diese Lösung drehte im 1 dm-Rohr bei 20° um 4,04° nach rechts.

Daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D^{20} = + 75,15^\circ.$$

Hydrazid. Für den Versuch diente das Barytsalz. 0,3 g des Salzes wurden mit derselben Menge krystallisirter Soda in 5 ccm Wasser bis zur völligen Umsetzung gekocht, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, mit 0,5 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Theil des Hydrazids schon in der Wärme ab, der Rest krystallisirt beim Erkalten. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Für die Analyse ward das Hydrazid aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 105° getrocknet; es besitzt die Zusammensetzung C₇H₁₃O₇·N₂H₂·C₆H₅.

0,0680 g gaben 5,2 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{20}N_2O_7$	
N	8,86	8,57

Bei raschem Erhitzen schmilzt die Verbindung gegen 220° unter vollständiger Zersetzung.

i-Mannoheptonsäure.

Man gewinnt dieselbe entweder durch Combination der d- und l-Mannoheptonsäuren, oder durch Anlagerung von Blausäure an die i-Mannose. Sie verwandelt sich ebenfalls beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung in das Lacton.

Darstellung des i-Lactons aus den activen Componenten.

Gleiche Quantitäten des d- und l-Mannoheptonsäurelactons werden in Wasser gelöst und die Flüssigkeit bis zum Syrup verdampft. Beim Stehen in der Kälte krystallisirt das i-Lacton in kleinen Nadeln, welche in Wasser etwas schwerer löslich sind, wie die beiden Componenten. Für die Analyse wurden dieselben über Schwefelsäure getrocknet.

0,2339 g gaben 0,3440 CO₂ und 0,1226 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{12}O_7$	
C	40,38	40,11
H	5,77	5,52

Das Lacton schmilzt gegen 85°, reagirt neutral und schmeckt rein süß. Es ist in kaltem Wasser recht leicht, in absolutem Alkohol dagegen selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich.

Calciumsalz. Zur Bereitung desselben wurde das Lacton mit überschüssigem reinem Calciumcarbonat eine halbe Stunde gekocht. Aus der genügend concentrirten Lösung scheidet sich das Salz als krystallinisches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus kleinen, quadratischen Prismen besteht. An der Luft getrocknet besitzt das Salz die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_8)_2Ca + H_2O$.

0,1877 g verloren bei 110° nach 1 Stunde 0,0063 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₇ H ₁₃ O ₈) ₂ Ca + H ₂ O	
H ₂ O	3,54	3,35

0,1814 g wasserfreies Salz gaben 0,0502 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₇ H ₁₃ O ₈) ₂ Ca	
Ca	8,16	8,13

Hydrazid. Ein Theil Lacton wird in 10 Theilen Wasser gelöst und mit 1 Theil Phenylhydrazin und 1 Theil 50procentiger Essigsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazid als schwach gelb gefärbte Krystallmasse ab, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Aether vollständig farblos wird. Einmal aus Wasser umkrystallisirt bildet dasselbe glänzende, mikroskopische Nadeln, die gegen 225° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,0850 g gaben 6,5 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₇	
N	8,86	8,67

l-Mannoheptose.

10 g des aus Alkohol umkrystallisirten l-Heptonsäurelactons werden in 100 ccm Wasser gelöst, schwach mit Schwefelsäure angesäuert, bis zum Gefrieren abgekühlt und in kleinen Mengen 2½ procentiges Natriumamalgam eingetragen. Die Lösung wird kräftig geschüttelt und muss durch öfteren Zusatz von Schwefelsäure stets sauer gehalten werden. Nachdem etwa 140 g Natriumamalgam im Laufe von 30 Minuten verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Die Flüssigkeit wird dann vom Quecksilber getrennt, das noch unveränderte Lacton durch Zusatz von Natronlauge in das Natronsalz der Säure umgewandelt, genau mit Schwefelsäure neutralisirt und filtrirt. Falls sie etwas trübe durchgeht, wird die Lösung mit ein wenig Thierkohle geschüttelt und noch einmal filtrirt, dann

auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation der Natronsalze eingedampft und in die zehnfache Menge siedenden absoluten Alkohol eingetragen. Nach einigen Minuten werden die ausgefallenen Natronsalze durch Absaugen getrennt, wieder in wenig Wasser gelöst und abermals in Alkohol gegossen. Beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlaugen bleibt der Zucker als Syrup zurück.

Es ist mir nicht gelungen, denselben krystallinisch zu erhalten. Bei längerem Behandeln mit absolutem Alkohol verwandelt er sich in ein festes, weisses Pulver, welches aber an der Luft wieder zerfliesst.

Aus den Natronsalzen kann man das Lacton wieder gewinnen durch Behandeln mit Schwefelsäure, wie früher von E. Fischer³⁾ beschrieben.

In 10 procentiger Lösung mit frischer gewöhnlicher Bierhefe zusammengebracht, zeigte der Zucker bei 30° im Laufe von zwei Tagen keine deutliche Gährung.

Charakteristisch für den Zucker sind Hydrazone und Osazon.

Hydrazon. Versetzt man eine ziemlich concentrirte Lösung des Zuckers bei gewöhnlicher Temperatur mit essigsauerm Phenylhydrazin, so fällt schon nach 10 Minuten das schwer lösliche Hydrazon aus. In einer halben Stunde ist die Fällung beendet. Einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmelzen die feinen, farblosen Nadeln gegen 196° unter vollständiger Zersetzung.

l-Mannoheptosazon, $C_7H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)_2$. Erhitzt man eine Lösung von 1 Theil Zucker mit 2 Theilen Phenylhydrazin und 2 Theilen 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade, so beginnt nach etwa 20 Minuten die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln. Dieselben werden abfiltrirt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Aus heissem Alkohol krystallisirt das Osazon in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln. Beim raschen Erhitzen schmilzt es gegen 203° unter Gasent-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2229.

wickelung. Es ist in Wasser und Aether fast unlöslich und selbst in heissem Alkohol schwer löslich.

0,0936 g gaben 12,0 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

0,1730 g „ 0,3742 CO₂ und 0,1004 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₅	Gefunden
C	58,76	58,97
H	6,19	6,44
N	14,43	14,30

i-Mannoheptose.

Sie wird in derselben Weise wie die beiden activen Componenten aus dem inactiven Lacton gewonnen, und bildet einen farblosen Syrup, welcher in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist, mit Bierhefe nicht gährt und optisch vollständig inactiv ist.

Zur Erkennung des Zuckers ist ebenfalls das Hydrazon und Osazon geeignet.

Das erstere, in der bekannten Weise dargestellt, unterscheidet sich von den beiden activen Verbindungen durch den niedrigeren Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen schmilzt es nämlich bei 175—177° unter Zersetzung.

Das Osazon, C₇H₁₂O₅(N₂H.C₆H₅)₂, ebenfalls in der gewöhnlichen Weise bereitet, bildet gelbe Nadeln, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen.

0,0773 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 23° und 745 mm Druck.

0,1143 g „ 0,2450 CO₂ und 0,0642 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₂₄ N ₅ O ₄	Gefunden
C	58,76	58,45
H	6,19	6,24
N	14,43	14,43

l-Mannoheptit.

Der aus der d-Mannose gewonnene Heptit ist nach Untersuchungen von E. Fischer und F. W. Passmore identisch

mit dem natürlichen Perseit⁴⁾). Die optisch isomere l-Verbindung wird auf die gleiche Art durch Reduction der l-Mannoheptose erhalten. Ich folgte genau der Vorschrift von Fischer und Passmore. Die Erscheinungen waren die gleichen, nur ging die Reduction etwas rascher von statten.

Der Heptit wird von den Natronsalzen durch Alkohol getrennt und bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup zurück, erstarrt aber nach dem Uebergiessen mit Methylalkohol nach einiger Zeit krystallinisch. Das Product wurde zunächst aus heissem Methylalkohol und später aus $2\frac{1}{2}$ Theilen heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 50 pC. des angewandten Zuckers. Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0,1077 g gaben 0,1568 CO_2 und 0,0731 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$	Gefunden
C	39,62	39,70
H	7,55	7,54

Der l-Mannoheptit ist der d-Verbindung sehr ähnlich, er schmilzt bei 187° (corr.), mithin um einen Grad verschieden vom Perseit. Dass die Verbindung mit dem letzten optisch isomer ist, beweist die Beobachtung, dass beide sich in wässriger Lösung zum inactiven Heptit verbinden.

i-Mannoheptit.

Bringt man gleiche Quantitäten der Componenten in wässriger Lösung zusammen, so krystallisirt bei genügender Concentration die inactive Verbindung in mikroskopisch feinen, tafelförmigen Krystallen. Dieselben unterscheiden sich von den Componenten durch den höheren Schmelzpunkt, welcher bei 203° (corr.) liegt. Nach dem Trocknen bei 105° gab die Analyse folgende Zahlen:

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2231.

0,0750 g gaben 0,1099 CO₂ und 0,0524 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₆ O ₇	
C	39,62	39,96
H	7,55	7,76

Genau dieselbe Substanz entsteht nun auch, wie man erwarten durfte, durch Reduction der i-Mannoheptose. Dieselbe wurde in der bekannten Weise ausgeführt und die Ausbeute an Heptit betrug hier 60 pC. vom angewendeten Zucker.

Ueber einige Derivate der d-Mannoheptonsäure; von Gerhard Hartmann.

Wie Emil Fischer gezeigt hat, entstehen bei der Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Zuckerarten in der Regel zwei stereoisomere Säuren. Die Menge derselben ist zuweilen sehr ungleich, wie besonders das Beispiel der beiden Gluco-octonsäuren¹⁾ beweist. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der d-Mannose gemacht; denn die Menge der daraus gewonnenen Carbonsäure betrug 87 pC. der nach der Gleichung

berechneten Ausbeute²⁾).

Da aber die zweite bei der Reaction zu erwartende Verbindung bisher nicht aufgefunden wurde, so lag noch immer die Möglichkeit vor, dass die bekannte Mannoheptonsäure ein Gemisch oder gar eine Verbindung der beiden Stereoisomeren sei. Die folgenden Versuche, welche ich auf Anregung von Professor Fischer unternahm, beweisen aber, dass die Säure und ihr Barytsalz, aus welchem die Ausbeute berechnet wurde, einheitliche Verbindungen sind. Die Configuration der d-Manno-

¹⁾ E. Fischer, diese Annalen **270**, 68.

²⁾ Fischer und Hirschberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 371.