

Wir halten nicht damit zurück, dass uns für einen Augenblick der Zweifel aufgestiegen ist, ob nicht in unserm Titanchlorid, obwohl durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt, Ekasilicium (Germanium) enthalten sein könnte, das nach Mendelejeff, wie auch Winkler bewiesen hat, eine Tetraäthylverbindung liefert, und ob nicht die Einwirkung des Zinkäthyls eine übrigens sehr rationelle Methode zur Trennung des Germaniums vom Titan wäre.

Berücksichtigt man aber die Untersuchungen von Thorpe, so scheint uns die Menge der von uns aus 120 g Titanchlorid erhaltenen metallorganischen Verbindung zu gross zu sein, um unsern Zweifel begründet erscheinen zu lassen.

Wir bedauern, dass die Hilfsmittel des Laboratoriums uns bisher nicht gestattet haben, die Arbeit in grösserem Maassstabe zu wiederholen und so haben wir uns begnügen müssen diese kurze Notiz zu veröffentlichen.

Palermo, Laboratorium der Universität. Januar 1889.

98. O. Loew: Ueber Bildung von Zuckerarten aus Formaldehyd.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich habe in einer früheren Mittheilung¹⁾ erwähnt, dass verschiedene Basen einen sehr verschiedenen Grad von Condensationswirkung beim Formaldehyd äussern. So wirken schon auffallend geringe Mengen von Bleioxyd in der Wärme condensirend; bei gewöhnlicher Temperatur allerdings ist Bleioxyd ganz unwirksam. Kalk ist ein besseres Condensationsmittel als Baryt; Kali und Natron aber stehen diesen beiden weit nach, wie folgende Versuche bewiesen. Eine 3procentige Lösung von Formaldehyd wurde mit etwas Kalkbrei geschüttelt und nach einer halben Stunde filtrirt. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt und zur einen Hälfte so lange eine concentrirte Sodalösung gefügt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstand.

Beide Mischungen wurden in verschlossenen Kolben stehen gelassen. Nach vier Tagen war in der Controlmischung der Condensationsvorgang vollendet, in der Natronmischung zeigte sich aber selbst nach 6 Tagen noch keine Spur Zucker; der Aldehyd war zum Theil in Ameisensäure übergegangen, zum grössten Theil aber unverändert

¹⁾ Diese Berichte XXI, 271.

geblieben. Beim Erwärmen dieser Mischung wurde zwar etwas Zucker gebildet, aber auch unter Gelbfärbung sofort wieder zersetzt. Andere Versuche, bei denen ich zu einer 1 procentigen Formaldehydlösung je 1 pCt. Aetzkali und Aetznatron fügte, verliefen bei gewöhnlicher Temperatur ebenso unbefriedigend. Ein der Rohformose ähnliches Product entsteht jedoch, wenn eine Formaldehydlösung von 0.1 pCt. mit 0.1 pCt. Kaliumcarbonat mehrere Stunden gelinde erwärmt wird. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Ameisensäurebildung um so stärker, d. h. die Zuckerbildung um so schwächer ist, je concentrirter der Formaldehyd und je concentrirter und stärker die Basis ist. Mit der Abschwächung der Basis über einen gewissen Grad hinaus, hört die Condensationswirkung ganz auf. So gelingt es z. B. unter keinen Umständen, mit Magnesia bei einer 1 procentigen oder auch nur einer 0.1 procentigen Lösung von Formaldehyd selbst bei mehrtägigem Erwärmen auf 80—90° Condensation herbeizuführen¹⁾. Allerdings gelingt, wie ich früher erwähnte, die Condensation dann, wenn man Bittersalzlösung mit Bleioxyd schüttelt und das alkalisch reagierende Filtrat mit verdünnter Formaldehydlösung erwärmt; allein bei genauerer Untersuchung hat sich herausgestellt, dass in dieser Lösung etwas Bleioxyd vorhanden ist (in Form eines basischen Magnesiumbleisulfats?) und dass dieser Basis allein das Condensationsvermögen dieser Lösung zuzuschreiben ist.

Der Entstehung von Bleioxyd resp. Bleihydroxyd ist es auch zuzuschreiben, dass beim Erwärmen von verdünntem Formaldehyd mit metallischem Blei bald Zucker gebildet wird. Unter schwacher Gasentwicklung (Wasserstoff?) tritt allmählich eine Trübung von äusserst fein suspendirtem Bleihydroxyd auf und bald darauf findet die Zuckerbildung statt. Dieser Versuch gelingt besonders deutlich, wenn man in eine etwa 1 procentige Formaldehydlösung 10—15 pCt. frisch granulirtes, metallisch glänzendes Blei bringt und auf 80—90° erwärmt. Nach 1 Stunde findet man erst Spuren Zucker, nach 3 Stunden ist der Condensationsvorgang beendet. Sind zugleich schwefelsaure Salze in Lösung, so wird das Blei weit langsamer angegriffen, man bemerkt jene Trübung nicht, und die Condensation nimmt 6—10 Mal so lange Zeit in Anspruch. Der Umstand, dass im ersteren Fall weit mehr ameisen-saures Blei gebildet wird, bedingt auch zuletzt eine saure Reaction.

Dem geringen Bleigehalt des käuflichen Zinns ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man beim Kochen verdünnter Formaldehydlösungen mit Zinn Condensation erzielen kann. Das hierbei gebildete Product, das ich früher Pseudoformose genannt habe, besteht, wie

¹⁾ Auch das Durchleiten eines schwachen elektrischen Stromes ändert das Verhalten nicht, es bildet sich dabei lediglich ameisen-saure Magnesia.

ich späterhin auch vermuthungsweise äusserte¹⁾, aus mehreren isomeren Zuckerarten.

Die Fragen, warum nur den Basen und nicht den Säuren condensirende Wirkung auf den Formaldehyd zukommen, warum stets mehrere Zuckerarten neben einander entstehen und unter welchen Bedingungen eine ganz bestimmte Zuckerart zu erhalten sei, beschäftigten mich längere Zeit. Was die erste Frage betrifft, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass der Condensationsvorgang mit einer intermediären, leicht wieder dissociirenden Verbindung mit den Basen verknüpft ist, was schon daraus erhellt, dass eine Formaldehydlösung erheblich mehr Calciumhydroxyd löst, als Wasser²⁾.

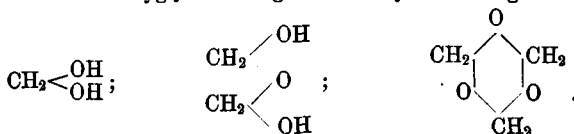
Aber auch Bleioxyd liefert eine Verbindung. Wenn man Bleiglätte mit einer 16—20procentigen Formaldehydlösung auf dem Wasserbade erwärmt (etwa 15 g Bleiglätte mit 25 ccm jener Lösung), so verwandelt sich das Oxyd unter bedeutender Volumenzunahme und Reduction eines geringen Antheils zu Metall in eine weisse lockere Masse. Wird dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, wobei ameisensaures Blei entfernt wird, gut abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet, so hat man ein, unverändertes Bleioxyd, wahrscheinlich auch Bleihydroxyd, enthaltendes Präparat, welches sich beim trockenen Erhitzen erst schwärzt unter Abscheidung von Blei und dann gleich darauf sich zu gelbem Bleioxyd oxydirt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Pulver geruchlos, aber beim Erhitzen sowohl für sich, als mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure tritt der stechende Geruch nach Formaldehyd auf. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silber tritt bei gewöhnlicher Temperatur bald Schwärzung ein, welche mit Ammoniak nicht verschwindet, also metallisches Silber ist. Es kann demnach wohl kein Zweifel obwalten, dass dieses weisse Pulver eine Verbindung von Bleioxyd mit Formaldehyd enthält, was entschieden für die Glycolformel dieses Aldehydes spricht³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 274.

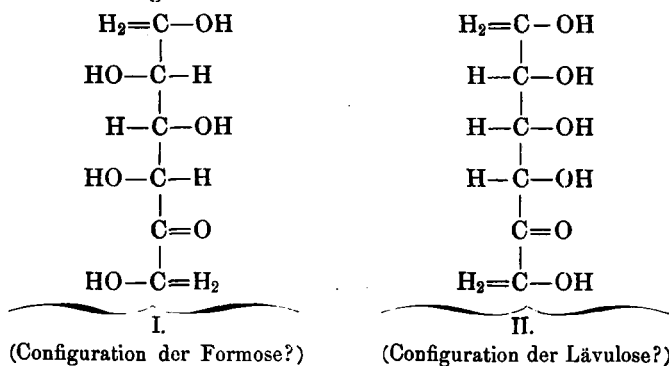
²⁾ Nach Abzug des gebildeten Formiats.

³⁾ Trotzdem A. von Baeyer schon vor längerer Zeit diese Formel für richtig erklärte und es mit der Aldehydformel gar nicht vereinbar wäre, dass man die Lösung auf dem Wasserbade concentriren kann, wird nenerdings wieder von Tollens an der Aldehydformel festgehalten. — Beim Eindampfen geht offenbar zuerst Polyglycolbildung dann Anhydridbildung vor sich:



Ich habe sehr zahlreiche Versuche mit verschiedenen Basen, Verbindungen mehrerer Basen, alkalisch reagirenden Salzen unter mannigfach abgeänderten Bedingungen angestellt, stets die Producte auf Gährfähigkeit geprüft und die Osazone dargestellt, aber die natürlichen Zuckerarten noch nicht darunter angetroffen. Auch essigsaurer Kalk und Magnesia wurden mit Erfolg versucht (0,1 pCt. Aldehyd, 0,5 pCt. Acetate 12 Stunden auf 90° erwärmt) aber das Product ähnelte meiner Rohformose. Auch ein schwacher electricischer Strom durch die Condensationsmischung geleitet, änderte an dem Charakter der Zuckerarten nichts.

Nachdem ich beobachtet hatte, dass manchmal unbedeutend scheinende Abänderungen im Condensationsverfahren das Resultat, d. h. die Mengenverhältnisse der einzelnen Zuckerarten erheblich beeinflussen konnten, zog ich den Schluss, dass es möglich sein müsse, unter ganz bestimmten Bedingungen die stabilen Zuckerarten als Hauptproducte zu erhalten. In der That fand ich, dass bei möglichst erschwerter Condensation, durch Verringerung des Condensationsmittels auf das eben noch wirksame Minimum die Menge dieser Zuckerarten vermehrt wird. Die gegen höhere Temperatur labilste der bis jetzt bekannten Zuckerarten, die Formose, entsteht bei möglichster Beschleunigung und Erleichterung der Condensation, also wenn die sich aneinander heftenden Kohlenstoffatome in ihren Bewegungen möglichst ungehindert sind. Unter diesen Bedingungen, bei möglichster Freiheit der Drehung der Kohlenstoffatome, musste ein Zucker von der Configuration I entstehen¹⁾, im extremsten entgegengesetzten Fall ein solcher von Configuration II.



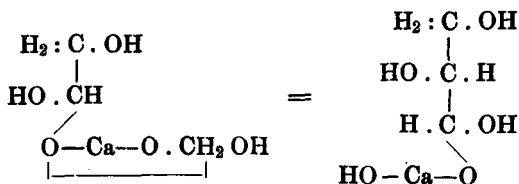
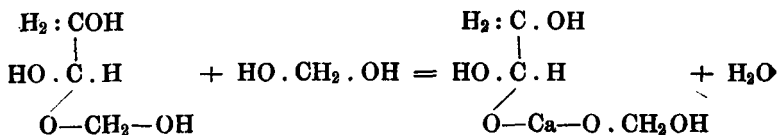
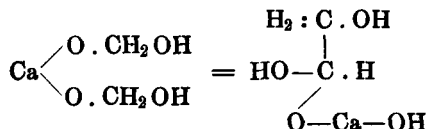
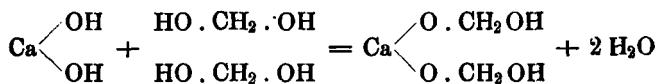
Allerdings sind die Begriffe stabil und labil bei den Zuckerarten relativ zu nehmen. Gegen höhere Temperatur sind Lävulose und

¹⁾ Man vergleiche die Auseinandersetzungen Victor Meyer's bei seinen bewunderungswürdigen Untersuchungen über die beiden isomeren Benzylidioxime.

Dextrose stabiler als Formose, gegen die Stöße des lebenden Hefeprotoplasmas ist letztere stabiler als die ersteren, welche ja unter gewaltiger Atomverschiebung in Kohlensäure und Alkohol zerfallen.

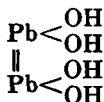
War obige Ansicht richtig, so musste es möglich sein, durch Basen mit verschiedener Zahl von Hydroxylgruppen eine Beschränkung der Drehung der Kohlenstoffatome während des Condensationsvorganges auszuüben, d. h. ein bestimmtes stereochemisches Isomere zu erzwingen.

Der Verlauf der Condensation durch Kalk dürfte sich durch folgende Gleichungen versinnlichen lassen:



u. s. f.

Es wird leicht sein, sich vorzustellen, dass bei einer Base von mehr als 2 Hydroxylen die Freiheit der Drehung beschränkt ist. Eine dreiwertige Base, die condensirende Wirkung besäße, konnte ich nun nicht auffinden; wohl aber wäre es möglich, dass das Bleihydroxyd wegen der vierwerthigen Natur des Bleies auch in der Form:



existiren könnte.

Auf der Existenz dieses Hydroxyds mag die auffallende Energie von Bleihydroxyd und basischer Bleiverbindungen bei Condensation

des Formaldehyds beruhen. Hierbei entstehen stets mehrere Zuckerarten neben einander und darunter befindet sich in wechselnden Mengen ein gährungsfähiger.

Sehr lange beschäftigte ich mich mit Versuchen, solche Condensationsbedingungen zu finden, dass dieser als ausschliessliches oder wenigstens als Hauptproduct entstände. Die Lösung dieses Problems scheint mir jetzt allerdings weit schwieriger, als Anfangs und ich musste mich begnügen mit einem Verfahren, das im Durchschnitt 20 pCt. gährfähigen Zucker im Totalzucker lieferte. Durch fractionirte Fällungen der alkoholischen Lösung mit Aether und Ligroin konnte ich wohl reichhaltigere Fractionen erzielen, aber eine absolute Trennung gelang selbst bei bedeutenden Verlusten nicht.

Nach mehreren Versuchen schlug ich folgendes Verfahren ein, da es den höchsten Procentgehalt an gährfähigem Zucker zu liefern schien: Zu 4 L Wasser wurden 40 g Formaldehyd in Lösung von bekanntem Gehalt gesetzt, 0.5 g Magnesia und eine geringe Menge Magnesiumsulfat (2—3 g). Diese Lösung wurde in einer fast ganz damit erfüllten Flasche mit 350—400 g granulirtem Blei in einem grossem Wasserbade auf ca. 60° so lange erwärmt, bis eine herausgenommene Probe (etwa 20 ccm) beim Kochen keinen stechenden Geruch vom Formaldehyd mehr wahrnehmen liess, was nach etwa 12 Stunden der Fall ist.

Die Flüssigkeit lässt sich bei etwa 50° bis zu fast ganz farblosen Syrup verdunsten. Diese wird zunächst mit 80procentigem Alkohol ausgekocht, die erkaltete Lösung mit etwas Aether versetzt, um den Rest von Magnesiumsulfat abzuschneiden und dann mit mehr Aether unter Zusatz von Ligroin die Hauptmasse des Zuckers ausgefällt.

Diese wird mit heissem absolutem Alkohol behandelt, wobei in der Regel noch etwas ungelöst bleibt und wieder mit Aether ausgefällt. Wird dann dieser ausgefällte Syrup mit Wasser gelöst und durch Verdunsten des Alkohols entfernt, so hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbter, intensiv und rein süss schmeckender Syrup, welcher Fehling's Lösung höchst energisch reducirt, von Brom schwerer angegriffen wird als Dextrose, mit Salzsäure erwärmt viel Huminsubstanz abscheidet, mit Alkalien bald gelbbraune Farbe annimmt und überhaupt die wichtigsten Charaktere von Zuckerarten zeigt.

Der auf das 6—8fache Volum verdünnte Syrup kommt mit etwas frischer Bierhefe versetzt bald in lebhaft Gährung. Wird nach 24 Stunden dauernder Gährung bei Zimmertemperatur vom Filtrat etwa $\frac{1}{8}$ abdestillirt, so kann man einen deutlich ausgesprochenen alkoholischen Geruch des Destillats bemerken. Mit etwas Aetzkali und Jod entsteht bald ein gelbes Krystallpulver vom specifischen Geruch des Jodoforms und aus den charakteristischen sechseckigen

Tafeln bestehend. Wird das Destillat mit rothem chromsauren Kali und Schwefelsäure erwärmt, so tritt bald unter Reduction der Chromsäure der specifisch stechende Geruch des Aethylaldehyds in hohem Maasse auf. Es liegt daher die alkoholische Gährung vor.

Wie in diesem Fall so blieb auch stets bei den verschiedenen fractionirten Zuckerfällungen ein grosser Theil Zucker unvergohren ¹⁾, selbst wenn ich die Bierhefe 8 Tage lang, oder bei 25° C. wirken liess.

Um die Frage zu entscheiden: ist dieser gährfähige Zucker ähnlicher der Laevulose oder der Dextrose, wandte ich die Sieber'sche Reaction ²⁾ an. Bei dreistündigem Erwärmen mit einem grossen Ueberschuss (etwa 70fachem Gewicht) von 7.5procentiger Salzsäure wird nämlich Lävulose vollständig zersetzt, Dextrose aber bleibt hierbei unverändert. Es ergab sich nun, dass nicht nur der gährfähige völlig, sondern auch die nicht gährfähigen bis auf eine Minimalmenge unter starker Huminbildung und Auftreten von Furfurolgeruch ³⁾ zersetzt wurden. Die gährfähige Zucker ist also ähnlicher der Laevulose und weit wahrscheinlicher ein Ketonalkohol als ein Aldehydalkohol; denn es dürften ceteris paribus erstere stets leichter zersetzlich sein als letztere, weil dort die negative Gruppe zwischen zwei positiven, hier aber am Ende der Kette liegt. Auch Sorbinose giebt leicht Huminsubstanz.

Wird der oben genannte Syrup in das Osazon übergeführt, so scheidet sich braunes Oel ab, welchem hellgelbe Krystallmassen beigemischt sind. Nach Behandlung mit kaltem 96procentigem Alkohol, wobei sich die grösste Menge löst, Umkrystallisiren des ungelösten, aus 80procentigem kochenden Alkohol unter Zusatz von Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol werden sternförmig vereinigte gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205—206° erhalten, welche im Habitus und Löslichkeitsverhältnissen ganz an Phenylglucosazon erinnern. Die Löslichkeit in kaltem absolutem Alkohol ist fast gleich der des letzteren; ich fand dort 11 mg Osazon, hier 10.7 mg in 10 ccm absolutem Alkohol bei eintägigem Stehen gelöst; auch die Färbung beider Lösungen ist die gleiche. Die Zusammensetzung ist die der gewöhnlichen Osazone der Zuckerarten: $C_{18}H_{22}N_4O_5$

	Verlangt	Gefunden	
		I.	II.
C	60.33	59.89	60.01 pCt.
H	6.14	6.47	6.38 »

¹⁾ Dieser unvergohrene Zucker besteht allem Anschein nach hauptsächlich aus Formose.

²⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 24, 137.

³⁾ Das Furfurol wurde übrigens auch nach Ausschütteln mit Chloroform in üblicher Weise mit salzsaurem Anilin nachgewiesen.

Dass dieses Osazon¹⁾ dem gährfähigen Zucker entspricht, ergab sich aus folgendem Versuche:

20 ccm dicker Syrup wurden in zwei gleiche Theile getheilt, ein Theil mit dem 8fachen Volum Wasser verdünnt und mit Bierhefe einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur gähren lassen. Von beiden Theilen wurden die Osazone hergestellt und diese in gleicher Weise mit Benzol, Aether und kaltem absoluten Alkohol behandelt. Bei dem nicht gegohrenen Theil wurden 26 pCt. in kaltem absoluten Alkohol schwerlösliches Osazon, bei dem gegohrenen aber nur noch 11.5 pCt. der Totalosazone erhalten.

Aus 4 g des hochschmelzenden Osazons habe ich auch nach der kürzlich mitgetheilten Methode E. Fischer's (diese Berichte XXII, 87) den Zucker regenerirt und in der That trat auf Zusatz von Hefe bald Gährung ein. Dieselbe verlief jedoch langsamer als ich erwartete und erst am dritten Tage war kein Zucker mehr in der Lösung nachzuweisen. Indessen diese langsame Gährung mag mit der grossen Verdünnung der angewandten Lösung zusammenhängen; denn die geringe Ausbeute wurde in ziemlich viel Wasser gelöst. Ob man nach dieser in manchen Fällen gewiss sehr werthvollen Methode jedoch immer die ursprünglichen Zuckerarten wiedererhält, ist fraglich; denn es scheint, als ob aus den von Aldehydalkoholen stammenden Osazonen die zugehörigen Ketonalkohole resultiren und Dextrose wird so nach E. Fischer in Lävulose verwandelt.

Ich nenne den synthetischen gährfähigen Zucker Methose (von Methylalkohol). Wenn mir geglückt sein wird, die Methose als Hauptproduct oder ausschliessliches Condensationsproduct aus Formaldehyd zu gewinnen, werde ich nicht versäumen, weitere Studien über seine Derivate zu machen, sowie Spaltungen in optisch active Zuckerarten zu versuchen.

Einstweilen behalte ich mir die Anwendung von Blei und Bleiverbindungen zur Condensation von Formaldehyd vor.

Nachschrift.

(Eingegangen am 1. März.)

Eine Woche nach Absendung dieser Mittheilungen erschien im neuesten Heft dieser Berichte ein Artikel E. Fischer's über Acrose aus Formaldehyd, der mich zu einigen Bemerkungen veranlasst.

¹⁾ Wendet man viel Blei oder einen Zusatz von Bleioxyd an, so wird die Menge des Osazons geringer und man kann dann noch ein zweites sehr ähnliches, das bei 108° sintert und gegen 113° schmilzt in sehr geringer Menge beobachten; dasselbe löst sich noch schwieriger in kochendem absoluten Alkohol.

Meinen synthetischen gärfähigen Zucker hatte ich schon im vorigen Sommer erhalten und die in Gärung befindlichen Proben verschiedenen hiesigen Chemikern gezeigt¹⁾. Die Behauptung der alkoholischen Gärung hätte ich aber in Anbetracht der Wichtigkeit einer solchen Synthese nicht publiciren mögen, ohne auch den Aethylalkohol nachgewiesen zu haben. Dieser Nachweis ist überhaupt für einen synthetischen Zucker in vorstehender Abhandlung zum erstenmale erbracht, da E. Fischer von seiner Acrose aus Glycerin zu wenig hierfür besass. (Diese Berichte XXII, S. 100.)

Ob das in meiner Rohformose in geringer Menge enthaltene Product wirklich Acrose ist, wäre noch schärfer zu beweisen, denn zu jedem Zuckerosazon gehören zwei Zuckerarten, ein Keton- und ein Aldehydalkohol von entsprechender stereochemischer Stellung der Hydroxylgruppen. Ich habe Gründe für die Vermuthung, dass jener Zucker der zur Acrose gehörige Ketonalkohol ist.

Dass E. Fischer jetzt auch die von mir seit 2 Jahren in chemischen und botanischen Zeitschriften vertretene Ansicht theilt, dass durch die glatte und leichte Umwandlung des Formaldehyds in Zuckerarten v. Baeyer's Assimilationstheorie eine sehr wichtige Stütze erhält, habe ich mit Freude begrüsst.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

99. O. Loew: Nachträgliche Bemerkungen über Formose.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Zucker, welcher nach meinem Verfahren aus Formaldehyd in 3.5—4procentiger Lösung durch Condensation mit Calciumhydroxyd erhalten wird, ist von mir auf Grund der Prüfung partieller Fällungen mit absolutem Alkohol und Aether für einheitlich gehalten und mit dem Namen Formose belegt worden. E. Fischer dagegen fand bei der Untersuchung des daraus gewonnenen Osazones, dass dieses kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge mehrerer Osazone sei. In der That lassen sich im Wesentlichen 3 Osazone unterscheiden, was mir früher deshalb entgangen war, weil ich das Rohosazon wiederholt aus Weingeist umkrystallisirte und die ersten noch missfarbigen Kry-

¹⁾ Drei Wochen vor Fischer's Publication habe ich in der hiesigen Botanischen und 5 Tage vorher in der Chemischen Gesellschaft Mittheilung über meinen gärfähigen Zucker gemacht.