I. 0,1875 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3056 CO₂ und 0,1248 H₂O.

II. 0,1007 g gaben 0,1652 CO₂ und 0,0618 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₂₀ O ₉	I.	II.
C	44,59	44,45	44,74
H	6,76	7,39	6,82

Der Ester schmilzt bei 166°, reagirt neutral, löst sich leicht in Wasser und in ungefähr 20 Theilen heissem Alkohol, ist dagegen in kaltem Alkohol sehr schwer und in Aether fast unlöslich.

Diphenylhydrazid, C₅H₁₀O₅(CO.N₂H₂.C₆H₅)₂. Wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung der Säure mit der entsprechenden Menge essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich das neutrale Hydrazid nach 1/2—1 Stunde in feinen, schwach gelben Blättchen aus. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 225° unter Gasentwicklung.

0,1545 g gaben 0,3083 CO₂ und 0,0828 H₂O.

0,0965 g „ 11,7 cem Stickstoff bei 16,5° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₉ H ₂₄ N ₄ O ₇	
C	54,29	54,43
H	5,71	5,95
N	13,33	13,67

Ueber Lactose- und Maltosecarbonsäure;

von *Otto Reinbrecht*.

Nach den Beobachtungen von Emil Fischer enthalten Milchzucker und Maltose eine intacte Aldehydgruppe. Man durfte deshalb erwarten, dass sie auch ähnlich den einfachen Zuckern durch Anlagerung von Cyanwasserstoff in Carbonsäuren verwandelt werden.

Auf Anregung von Prof. Fischer habe ich den Versuch ausgeführt. Beide Säuren sind amorph und bilden auch amorphe Salze; es ist deshalb möglich, dass sie keine einheitlichen Producte, sondern Gemische von zwei Stereoisomeren sind.

Durch Hydrolyse werden sie in Glucoheptonsäure und Galactose resp. Glucose gespalten.

Lactosecarbonsäure.

Eine Lösung von 50 g Milchzucker in 150 g Wasser, welche mit 6 ccm wasserfreier Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt war, färbte sich bei Zimmertemperatur nach einigen Stunden gelb und nach 1 Tag dunkelgelb. Sie wurde nun durch Erhitzen von der überschüssigen Blausäure befreit und mit überschüssigem Barythydrat gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Die durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure vom Baryt befreite Lösung hinterliess beim Verdampfen einen braunen Syrup, welcher die Fehling'sche Flüssigkeit noch ziemlich stark reducirte. Zur Reinigung der Säure diente das basische Bleisalz. Der rohe Syrup wurde in heissem Wasser gelöst, mit Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat so lange mit einer Lösung von zweibasisch essigsaurem Blei versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der letztere wurde sofort filtrirt, mit warmem Wasser sorgfältig gewaschen, dann in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vacuum bei 40—50° eingedampft. Der Rückstand enthielt noch etwas Essigsäure. Um diese zu entfernen, wurde er in wenig Wasser gelöst und die Lactosecarbonsäure durch Alkohol und Aether gefällt.

Der so erhaltene farblose Syrup erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure zu einer glasigen, leicht zerreibbaren Masse, deren Analyse annähernd auf die Formel $C_{12}H_{28}O_{11}.COOH$ stimmende Zahlen gab.

0,2780 g gaben 0,4135 CO₂ und 0,1635 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₂₄ O ₁₈	Gefunden
C	40,21	40,54
H	6,18	6,51

Die Säure ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol recht schwer und in Aether gar nicht löslich. Sie schmeckt und reagirt sauer und reducirt die Fehling'sche Lösung gar nicht. Ihre Salze mit Calcium, Strontium und Baryum, welche durch Neutralisation der warmen wässrigen Lösung mit den betreffenden Carbonaten erhalten werden, sind ebenfalls leicht löslich; sie bleiben beim Verdampfen als Syrup und erstarren ebenfalls zu einer glasigen Masse.

Das Calciumsalz wurde für die Analyse bei 108° getrocknet.

0,3305 g gaben 0,052 CaSO₄.

	Berechnet für (C ₁₃ H ₂₃ O ₁₈) ₂ Ca	Gefunden
Ca	4,91	4,63

Hydrolyse der Lactosecarbonsäure. Erwärmt man die Verbindung mit verdünnten Mineralsäuren, so erhält die Lösung sehr bald die Fähigkeit, Fehling'sche Flüssigkeit zu reduciren, denn die Lactosecarbonsäure zerfällt dabei in Galactose und Glucoheptonsäure

Die Substanz wurde mit der fünffachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Lösung mit reinem Baryumcarbonat neutralisirt und das ziemlich stark eingedampfte Filtrat in heissen Alkohol eingegossen. Dadurch wird der glucoheptonsaure Baryt gefällt, während die Galactose grösstentheils in Lösung bleibt. Die Scheidung wird mit beiden Producten wiederholt, bis die alkoholische Lösung keinen Baryt mehr enthält und das Barytsalz Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Der Alkohol hinterlässt beim Verdampfen einen schwach gelben Syrup, aus welchem nach Zusatz von Methylalkohol die Galactose bald auskrystallisirt.

Der gereinigte Zucker schmolz bei 162° , besass die specifische Enddrehung $[\alpha]_D = + 82,8^{\circ}$ und gab das charakteristische Galactosazon.

Das Barytsalz wurde genau mit Schwefelsäure zerlegt, das Filtrat zum Syrup verdampft und der letztere mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Verdampfen blieb nun ein schwach gelb gefärbter Syrup, aus welchem sich das Lacton der α -Glucoseptonsäure¹⁾ beim längeren Stehen krystallinisch abschied. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften identificirt. Ob die Mutterlaugen die schwer erkennbare β -Glucoseptonsäure¹⁾ enthalten, konnte wegen Mangel an Material nicht entschieden werden.

Maltosecarbonsäure.

50 g Maltose werden in 100 g Wasser gelöst, mit 6 cem wasserfreier Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten. Die Verbindung wird auf die gleiche Art wie die isomere Säure isolirt und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften.

Für die Analyse diente das amorphe, bei 105° getrocknete Calciumsalz.

0,174 g gaben 0,012 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$	
Ca	4,91	4,92

Die Hydrolyse der Säure, welche genau wie zuvor ausgeführt wurde, lieferte Traubenzucker und α -Glucoseptonsäure. Auch hier konnte die β -Glucoseptonsäure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

¹⁾ E. Fischer, diese Annalen **270**, 65.