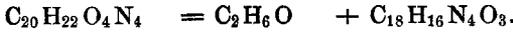
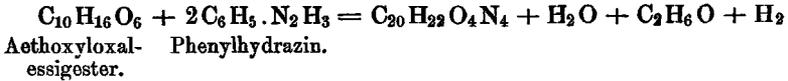


Kochen in Eisessiglösung ausführten, so musste sich gleich unter Abspaltung von Alkohol das Pyrazolonderivat bilden. Folgende Gleichungen geben den Vorgang wieder:



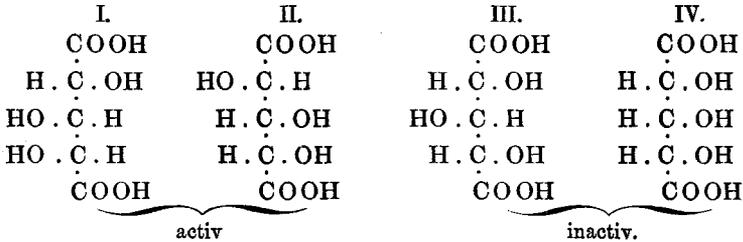
Als Zwischenproduct müsste sich der Anschütz'sche Diphenylizindioxyweinsäureester ¹⁾ gebildet haben, welcher demnach auch für sich beim Kochen mit Eisessig unter Alkoholverlust in den Ester vom Schmelzpunkt 152—154⁰ übergehen wird.

667. Emil Fischer und Oscar Piloty: Ueber eine neue Pentonsäure und die zweite inactive Trioxyglutarsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. December.)

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, welche durch die Beobachtungen in der Zuckergruppe eine breitere experimentelle Grundlage erhalten hat, lässt, wie früher ²⁾ schon betont wurde, die Existenz von 4 stereoisomeren Trioxyglutarsäuren voraussehen. Zwei derselben müssen optische Antipoden, die beiden anderen dagegen optisch inactive Substanzen sein. Die Configuration der vier Säuren wird durch folgende Projectionsformeln ³⁾ dargestellt:



Die Säure (I) entsteht durch Oxydation der Arabinose mit Salpetersäure ⁴⁾ und die Säure (III) wurde auf dieselbe Weise aus Xylose gewonnen ⁵⁾.

¹⁾ Anschütz u. Geldermann, Ann. Chem. Pharm. 261, 130.

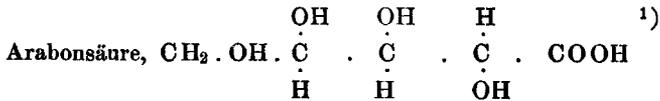
²⁾ Diese Berichte XXIV, 1839.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2683.

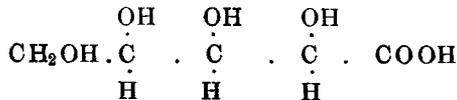
⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1844 und 2686.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 1842 und 2686.

Wenn die Theorie und die darauf begründeten speciellen Betrachtungen über die Configuration der Zuckerarten richtig sind, so ist der Weg für die Gewinnung der beiden anderen Säuren durch die Analogie vorgezeichnet. Die einbasischen Säuren der Zuckergruppe werden bekanntlich durch Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin in stereoisomere Producte umgewandelt, welche vom Ausgangsmaterial nur durch die Stellung des Carboxyls an dem benachbarten asymmetrischen Kohlenstoffatom unterschieden sind. Wird diese Reaction auf die



angewandt, so muss eine zweite Säure von der Formel:



entstehen und diese muss dann bei weiterer Oxydation in die zweite inactive Trioxyglutarsäure (IV) übergehen.

Auf dieselbe Art darf man erwarten, aus der Xylonsäure die zweite optisch active Trioxyglutarsäure (II) zu gewinnen.

Wir haben bisher nur den ersten Fall experimentell behandelt und dabei das Postulat der Theorie bestätigt gefunden.

Die neue Pentonsäure nennen wir nach der Abstammung Ribonsäure. Das Wort ist aus Arabinose durch Verstellung der Buchstaben gebildet. Sie entsteht aus Arabonsäure durch Erhitzen mit Pyridin und wird umgekehrt durch die gleiche Reaction in diese theilweise zurückverwandelt.

Sie bildet ein schön krystallisirtes, optisch actives Lacton. Letzteres liefert bei der Reduction eine neue Pentose — die Ribose und bei der Oxydation mit Salpetersäure die neue Trioxyglutarsäure. Diese verwandelt sich ebenfalls schon durch Abdampfen der wässerigen Lösung bei niederer Temperatur in die Lactonsäure $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$, welche optisch völlig inactiv ist.

Die neue Trioxyglutarsäure unterscheidet sich erheblich von der isomeren ebenfalls inactiven Verbindung, welche aus Xylose entsteht und man ersieht aus diesem Beispiel von Neuem, wie sehr eine kleine Verschiedenheit in der Configuration die Eigenschaften solcher Substanzen beeinflusst.

Wir verzichten darauf, für die stereoisomeren Trioxyglutarsäuren besondere Namen zu wählen, weil die Projectionsformeln für die

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2686. Die dort gegebene Projectionsformel ist hier wegen Raumersparniss horizontal geschrieben.

Unterscheidung ausreichen und weil wir ferner die Ueberzeugung haben, dass man bald abgekürzte Zeichen für die Benennung solcher Isomerien vereinbaren wird. Anders liegt der Fall bei den einbasischen Säuren und den Zuckerarten, welche für den synthetischen Aufbau ein so brauchbares Material bilden und deshalb als Anfangsglieder grösserer Reihen vorläufig am besten noch mit empirischen Namen ausgestattet werden. Einen solchen synthetischen Versuch haben wir mit der Ribose bereits begonnen und hoffen dadurch den Uebergang von den Pentosen zu den Gliedern der Dulcitgruppe zu finden.

Ribonsäure.

Für die nachfolgenden Versuche diente eine 10 procentige wässrige Lösung von Arabonsäure, welche aus dem reinen Kalksalz durch genaues Ausfällen mit Oxalsäure gewonnen wird. 6 Kilo dieser Lösung, entsprechend 600 g Arabonsäure, wurden mit 500 g Pyridin in einem kupfernen Autoclaven 3 Stunden im Oelbad auf 130° erhitzt. Es ist hier nicht rathsam, wie dies in früheren ähnlichen Fällen angegeben wurde, die Temperatur auf 140—150° steigern, weil dabei ein erheblicher Theil der Arabonsäure zerstört wird und neben anderen flüchtigen Producten ziemlich viel Brenzschleimsäure entsteht.

Die hellbraune Flüssigkeit wird nun mit einer concentrirten Lösung von 650 g reinem krystallisirtem Barythydrat (was einem kleinen Ueberschuss an Baryt entspricht) versetzt, bis zum Verschwinden des Pyridins gekocht und schliesslich der Baryt mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure ausgefällt. Für die spätere Reinigung der Ribonsäure ist es sehr förderlich, den in der Lösung enthaltenen braunen Farbstoff zu entfernen. Da die Behandlung mit Thierkohle nicht zum Ziele führt, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Die Flüssigkeit wird mit wenig angeschlemmtem reinem Bleicarbonat (auf die obige Menge Arabonsäure ca. 60 g) behandelt, wobei der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt wird und der übrige Theil des Carbonats als Bleisalz der organischen Säuren in Lösung geht. Zuviel Bleicarbonat darf bei dieser Operation nicht angewendet werden, weil sich sonst schwerlösliches arabonsaures Blei abscheidet. Wird nun die vom Baryumsulfat und Bleisulfat heiss abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so reisst das ausfallende Schwefelblei den braunen Farbstoff mit nieder und das Filtrat ist völlig farblos. Dasselbe wird nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mit einem Ueberschuss von Calciumcarbonat etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur neutralen Reaction gekocht, dann mit reiner Thierkohle entfärbt und die abermals filtrirte Flüssigkeit zum dünnen Syrup eingedampft. Beim Erkalten beginnt sehr bald die Krystallisation des arabonsauren Kalks. Derselbe wird nach 12 Stunden abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser

nachgewaschen. Zurückgewonnen wurden 400 g Kalksalz, was ungefähr der Hälfte der angewandten Arabonsäure entspricht. Die Mutterlauge, welche wieder braun gefärbt ist, enthält neben wenig Arabonsäure sämtliche Ribonsäure als Kalksalz.

Der Kalk wird nun genau mit Oxalsäure ausgefällt und das Filtrat mit überschüssigem Cadmiumhydroxyd etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur ganz schwach sauren Reaction gekocht. Wird die abermals mit Thierkohle behandelte und heiss filtrirte Flüssigkeit zum Syrup verdampft, so scheidet sich nach längerem Stehen das Cadmiumsalz der Ribonsäure in blumenköhlähnlichen Massen ab, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen. Die Gesamtausbeute an rohem Cadmiumsalz betrug 115 g. Dasselbe wird aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Zersetzt man das reine Salz in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zum Syrup, so erstarrt derselbe beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, weil die Ribonsäure in das schön krystallisirende Lacton übergeht.

Zur völligen Reinigung wird das Product in etwa der 30 fachen Menge Essigäther durch längeres Kochen gelöst. Aus dem auf ein Drittel eingedampften Filtrat scheidet sich in der Kälte das Lacton in langen farblosen Prismen aus. Für die Analyse wurde der Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1737 g Substanz gaben 0.2586 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser.

| | Ber. für $C_5H_8O_5$ | Gefunden |
|---|----------------------|------------|
| C | 40.54 | 40.59 pCt. |
| H | 5.4 | 5.75 » |

Das Ribonsäurelacton schmilzt wie die meisten Lactone dieser Gruppe nicht ganz constant zwischen 72 und 76° und erstarrt beim Erkalten wieder völlig krystallinisch; es reagirt ganz neutral und reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht, in Essigäther ziemlich schwer und in gewöhnlichem Aether sehr schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche in 25 ccm 2.335 g Lacton enthält, drehte bei 20° im 2 dcm Rohr 3.37° nach links; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.0$. Das Drehungsvermögen war nach 12 Stunden unverändert.

Die Salze der Ribonsäure mit Calcium, Baryum und Blei sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleiben beim Verdunsten als gummiartige Massen. Auffallende Eigenschaften besitzt das Mercurisalz, welches beim längeren Kochen des Lactons mit Quecksilberoxyd entsteht; dasselbe scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten als Gallerte ab, welche beim langen

Stehen teilweise in feine concentrisch gruppirte Nadeln übergeht. Durch eine wässrige Lösung des zweifach basisch essigsäuren Bleis wird die Ribonsäure gefällt.

Am schönsten ist das schon erwähnte Cadmiumsalz. Es löst sich in heissem Wasser leicht und krystallisirt beim Erkalten sehr schnell in feinen Nadeln, welche zu blumenkohlähnlichen Massen zusammengeklagert sind.

Bei 110° getrocknet, hat dasselbe die Zusammensetzung:



0.221 g Substanz gaben 0.103 g Cadmiumsulfat

| Berechnet für Cd (C ₅ H ₉ O ₆) ₂ | Gefunden |
|---|------------|
| Cd 25.34 | 25.06 pCt. |

Aus dem Lacton wird es am besten durch Kochen der wässrigen Lösung mit Cadmiumhydroxyd dargestellt, weil Cadmiumcarbonat zu langsam wirkt.

Seine wässrige Lösung dreht ganz schwach nach rechts; gefunden wurde $[\alpha]_D^{20} = +0.6$

Das Calciumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse, welche bisher nicht krystallisirt erhalten wurde.

Phenylhydrazid C₆H₅O₅.N₂H₂.C₆H₅. Da dasselbe in Wasser leicht löslich ist, so wurde 1 g Lacton mit 1 g Phenylhydrazin und 1 g Wasser 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse krystallinisch; dieselbe wurde mit Alkohol verrieben, filtrirt und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Hydrazid scheidet sich daraus in farblosen, warzenförmig verwachsenen kleinen Nadeln ab, welche bei 162—164° schmelzen und sich gegen 180° unter langsamer Gasentwicklung zersetzen. Für die Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2085 g Substanz geben bei 13° und 743 mm 20 cem Stickstoff

| Ber. für C ₁₁ H ₁₆ O ₅ N ₂ | Gefunden |
|--|------------|
| N 10.94 | 11.08 pCt. |

Vergleich der Ribonsäure und Arabonsäure.

Die beiden Säuren unterscheiden sich zunächst durch die Löslichkeit der Kalksalze und Hydrazide. Während arabonsaurer Kalk sehr leicht krystallisirt und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, wurde das Salz der Ribonsäure bisher nur als sehr leicht löslicher Gummi erhalten. Darauf beruht im Wesentlichen die früher beschriebene Trennung der beiden Säuren.

Ebenso verschieden sind die Phenylhydrazide; während das Derivat der Ribonsäure in Wasser leicht löslich ist und bei 162—164° schmilzt,

liegt der Schmelzpunkt des in kaltem Wasser schwerlöslichen Arabonsäurephenylhydrazids¹⁾ bei ungefähr 215°.

Viel ähnlicher sind die Cadmiumsalze beider Säuren. Da aber die Verbindung der Ribonsäure in kaltem Wasser etwas schwerer löslich ist, wie diejenigen der Arabonsäure, so kann man kleinere Mengen der letzteren durch Umkrystallisiren leicht entfernen. Darauf beruht, wie früher beschrieben, die völlige Reinigung der Ribonsäure.

Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei den Lactonen. Das zuvor beschriebene Derivat der Ribonsäure schmilzt zwischen 72 und 76° und hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -18.0$. Das Lacton der Arabonsäure wurde von Bauer²⁾ beschrieben. Er fand den Schmelzpunkt 89° und die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -67.4$. Diese Zahlen sind beide etwas zu niedrig, weil Bauer sein Präparat nicht umkrystallisirte. Wir haben das Lacton aus reinem arabonsauren Cadmium durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung hinterblieb ein Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Löst man dieses Product in wenig heissem reinem und trockenem Aceton, so scheiden sich beim längeren Stehen der kalten Lösung harte, meist concentrisch gruppirte farblose Nadeln ab, welche völlig neutral reagiren. Im vacuum über Schwefelsäure getrocknet beginnt das Lacton gegen 86° zu erweichen und schmilzt zwischen 95 und 98°.

Eine wässrige Lösung, welche 9.45 pCt. Lacton enthielt und das spezifische Gewicht 1.0316 besass, drehte bei 20° im 2 dcm-Rohr 14.42° nach links; daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -73.9$. Die Drehung war nach 14 Stunden unverändert. Eine weitere Angabe über das Drehungsvermögen der Arabonsäure ist von Allen und Tollens³⁾ gemacht worden. Sie zersetzten arabonsaures Strontium mit der äquivalenten Menge Salzsäure und berechnen aus der schliesslich constant gewordenen Drehung der Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -45.86$. Aber diese Zahl hat keinen besonderen Werth, da sie sich offenbar auf ein Gemisch von Säure und Lacton bezieht und man wird den Versuch von Allen und Tollens nur zur vorläufigen Orientirung benutzen.

Verwandlung der Ribonsäure in Arabonsäure.

2 g Ribonsäurelacton wurden mit 10 g Wasser und 1.5 g Pyridin im geschlossenen Rohr 3 Stunden im Oelbad auf 130—135° erhitzt, dann die hellbraune Flüssigkeit mit Barythydrat bis zum Verschwinden

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2627.

²⁾ Journal für praktische Chemie 30, 380 und 34, 48; Kiliani diese Berichte XIX 3029 und XX 346.

³⁾ Liebigs Annalen der Chemie 260, 312.

des Pyridins gekocht, jetzt der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Aus der mit Thierkohle entfärbten und bis zum dünnen Syrup eingedampften Lösung schied sich der arabonsaure Kalk in der Kälte sehr bald krystallinisch aus. Die Ausbeute an Kalksalz betrug 1 g; das entspricht 0.64 g Arabonsäurelacton oder 32 pCt. des angewandten Ribonsäurelactons.

Zur weiteren Identificirung der so gewonnenen Arabonsäure wurde aus dem Kalksalz das sehr charakteristische Phenylhydrazid dargestellt.

R i b o s e .

Eine zehnprocentige, bis zur Eisbildung abgekühlte wässrige Lösung des Ribonsäurelactons wird mit wenig Schwefelsäure angesäuert und dann mit $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam kräftig geschüttelt. Durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure muss die Reaction dauernd sauer gehalten werden. Die Reduction geht rasch von statten und der Wasserstoff wird anfänglich vollständig fixirt. Nachdem die zehnfache Menge Amalgam verbraucht war, wurde die Operation unterbrochen. Die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wird zur Umwandlung des noch unveränderten Lactons in Natronsalz mit soviel Natronlauge versetzt, dass sie dauernd stark alkalisch reagirt, dann filtrirt und mit Schwefelsäure in der Kälte genau neutralisirt. Fügt man nun zu der warmen Flüssigkeit die sechsfache Menge heissen absoluten Alkohol, so werden das Natriumsulfat vollständig und die organischen Natriumsalze zum Theil gefällt; das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen farblosen Syrup, welcher die Ribose neben dem Reste der organischen Natriumsalze enthält.

Die völlige Reinigung des Zuckers bietet grosse Schwierigkeiten. Zur Entfernung der Natriumsalze haben wir folgendes Verfahren angewandt, wobei leider ein Theil des Zuckers verloren geht. Die verdünnte wässrige kalte Lösung des Rohproductes wird zunächst mit einer kalten 20procentigen Lösung von zweibasisch essigsäurem Blei versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dadurch werden organische Säuren, aber kein Zucker gefällt. Fügt man nun zum Filtrat einen Ueberschuss des basischen Bleisalzes und dann so viel ziemlich concentrirte Barytlösung, als zur Fällung gerade nöthig ist, so enthält der Niederschlag den grössten Theil des Zuckers; derselbe wird filtrirt, mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen, dann mit kalter sehr verdünnter Schwefelsäure zerlegt und aus dem Filtrat die überschüssige Schwefelsäure quantitativ mit Baryt gefällt. Die Mutterlauge hinterlässt jetzt beim Verdampfen den Zucker als farblosen Syrup, welcher nur noch wenig unorganische Producte enthält.

Wie die beiden bekannten Pentosen, liefert derselbe beim Kochen mit 10 procentiger Schwefelsäure eine erhebliche Menge Furfurol.

Leider wurde er bisher nicht krystallisirt erhalten. Wir haben deshalb seine Verbindungen mit Phenylhydrazin und *p*-Bromphenylhydrazin dargestellt.

Zur Gewinnung des Phenylhydrazons vermischt man gleiche Mengen des Syrups und der Hydrazinbase unter Zugabe von sehr wenig absolutem Alkohol und lässt das Gemisch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; fügt man dann Aether zu, so scheidet sich ein bräunlich gefärbter Syrup ab, welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Das Product löst sich in heissem absolutem Alkohol ziemlich schwer und scheidet sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten als farblose krystallinische Masse ab, welche gegen 150° sintert und zwischen 154 und 155° unter langsamer Zersetzung schmilzt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich.

Schöner ist das *p*-Bromphenylhydrazon. Es wird auf die gleiche Weise aus dem Zucker und reinem *p*-Bromphenylhydrazin¹⁾ bereitet und scheidet sich beim 12stündigen Kochen des Gemisches krystallinisch aus. Das Product wird zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit Aether gewaschen und dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich daraus als farbloses feines Krystallpulver ab, welches beim raschen Erhitzen zwischen 164 und 165° unter langsamer Zersetzung schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Für die Analyse wurde das Product bei 105° getrocknet.

0.2155 g Substanz gaben bei 14° und 766.5 mm 15.4 ccm Stickstoff.

| | |
|---------------------------------|----------|
| Ber. für $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$ | Gefunden |
| N 8.77 | 8.5 pCt. |

Wird die verdünnte wässrige Lösung der Ribose mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht das Osazon. Es fällt zum Theil schon in der Wärme als Oel, zum Theil beim Erkalten in gelben krystallinischen Flocken und kann durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt werden. Das Product besitzt alle Eigenschaften des Phenylarabinosazons, ein Resultat, welches man nach den Beziehungen der Ribose zur Arabinose erwarten musste.

Die Osazonbildung kann mithin zur Unterscheidung von Arabinose und Ribose nicht benutzt werden. Viel bessere Dienste leistet hier das *p*-Bromphenylhydrazin, welches die Erkennung von kleinen

¹⁾ Das Bromphenylhydrazin ist zur Erkennung einzelner Zuckerarten geeigneter wie das Phenylhydrazin; insbesondere gilt das für die Arabinose; denn dieselbe liefert mit der bromhaltigen Base ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon, welches leicht zu isoliren und deshalb für den Zucker recht charakteristisch ist. Die Verbindung wird später von Hrn. Naumann genauer beschrieben werden.

Fischer.

Mengen Arabinose gestattet. Wir machen auf diese Methode aufmerksam, weil die Isolirung des krystallisirten Zuckers bekanntlich recht mühsam ist. Für die Erkennung der Ribose fehlt es bisher an einer bequemen Methode. Das ist um so mehr zu bedauern, da man erwarten darf, dass auch dieser Zucker neben Xylose und Arabinose in Form seiner Anhydride im Pflanzenreiche vorkommt.

Verwandlung der Ribonsäure in Trioxyglutarsäure.

10 g Ribonsäurelacton wurden mit 25 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1, 2 in einer Platinschaale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei bald eine lebhafte Reaction erfolgt. Man verdampft die Lösung schliesslich unter fortwährendem Rühren, bis die Salpetersäure verschwunden ist. Die Operation nimmt nicht mehr als 20 bis 25 Minuten in Anspruch. Der zurückbleibende gelbe Syrup, welcher 11 g wiegt, wird dann in 160 ccm Wasser gelöst, mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht, mit wenig Thierkohle behandelt und heiss filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kalksalz der Trioxyglutarsäure als feines gelbes krystallinisches Pulver allmählich aus. Die Menge desselben betrug durchschnittlich 2 g. Die Mutterlauge wird am besten im Vacuum bei 50° auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedampft; sie liefert dann eine zweite Krystallisation des Kalksalzes, welche weniger gefärbt ist als die erste Portion. Lässt man die Lösung mehrere Tage in der Kälte stehen, so dauert die Krystallisation fort und wir erhielten schliesslich aus der obigen Menge des Ribonsäurelactons im Ganzen 4.5 g des krystallisirten Kalksalzes.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das gepulverte Salz in eine heisse Lösung der berechneten Menge Oxalsäure in kleinen Portionen eingetragen und bis zur völligen Zersetzung digerirt. Da das Kalksalz nicht ganz rein ist, so enthält die Lösung schliesslich einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure; derselbe wird mit Kalkmilch quantitativ ausgefällt und die Lösung durch Aufkochen mit wenig Thierkohle entfärbt. Wird das Filtrat im Vacuum bei 60° möglichst stark eingedampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher in der Kälte sofort krystallinisch erstarrt. Dieses Product ist nicht die freie Trioxyglutarsäure, sondern das erste Lacton derselben von der Formel $C_5H_6O_6$. Zur Reinigung wird dasselbe in heissem reinem Essigäther gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, welcher viel unorganische Materie enthält. Das stark concentrirte Filtrat scheidet im Verlauf von einigen Stunden kleine farblose harte, meist zu Warzen vereinigte Nadelchen ab. Dieselben wurden für die Analyse bei 105° getrocknet, wobei sie nur sehr wenig an Gewicht verloren.

0.2087 g Substanz gaben 0.2805 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

0.2142 g Substanz gaben 0.287 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

| | Ber. für $C_5H_6O_6$ | Gefunden | |
|---|----------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 37.04 | 36.66 | 36.54 pCt. |
| H | 3.7 | 3.96 | 3.87 » |

Die Substanz beginnt bei 160° zu erweichen und schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 170 und 171° vollständig unter gleichzeitiger langsamer Gasentwicklung. Sie löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in trockenem Aceton ziemlich leicht, in Essigäther ziemlich schwer und in Aether fast gar nicht. Sie ist optisch inactiv. Der Versuch wurde mit einer 6 procentigen wässrigen Lösung im 1 cm-Rohr angestellt unter Bedingungen, bei welchen eine Drehung von 0.03° der Beobachtung nicht hätte entgehen können.

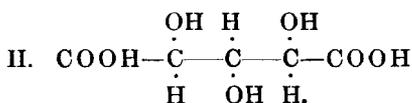
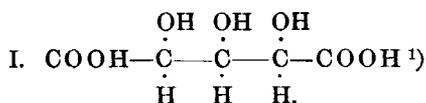
Sie schmeckt und reagirt sauer und reducirt die Fehling'sche Lösung nicht.

Dass sie als Lactonsäure betrachtet werden muss, geht zweifellos aus ihrem Verhalten gegen Alkali hervor: 0.2 g in 30 ccm eiskaltem Wasser gelöst, verbrauchten bis zum Eintritt der alkalischen Reaction 12.8 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. Nach kurzer Zeit verschwand die alkalische Reaction. Jetzt wurde ein Ueberschuss von Alkali zugegeben, auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt und nach dem völligen Erkalten mit Säure zurücktitrirt. Dabei ergab sich, dass in der Wärme noch weitere 10.5 ccm derselben Kalilauge zur Neutralisation verbraucht waren. Diese Menge ist allerdings etwas geringer als die ursprünglich verbrauchte. Aber dieselbe Erfahrung haben auch Kiliani und Tollens bei der Titration anderer Lactonsäuren gemacht; es findet offenbar schon in der Kälte beim Zufliessen der Kalilauge eine theilweise Zurückverwandlung der Lactonsäure in die zweibasische Säure statt.

Um die Säure endlich als Derivat der Glutarsäure zu charakterisiren, wurde sie mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{2}$ Theil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte und filtrirte bräunlich gefärbte Lösung wurde dann bis zur Fällung des Jods in der Kälte mit Silberoxyd behandelt, aus dem Filtrat die geringe Menge des gelösten Silbers mit einigen Tropfen Salzsäure gefällt und aus der stark verdampften Mutterlauge die Glutarsäure mit Aether extrahirt. Dieselbe erstarrte nach dem Verdampfen des Aethers sofort. Zweimal aus Benzol umkrystallisirt schmolzen die feinen Nadeln bei $95-96^\circ$ und lieferten das charakteristische in Wasser schwer lösliche Zinksalz.

Vergleich der beiden inactiven Trioxyglutarsäuren.

Die beiden Säuren unterscheiden sich in der Configuration nur durch die Stellung des mittleren Hydroxyls:



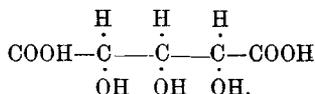
Trotzdem weichen sie in ihren Eigenschaften wesentlich von einander ab. Besonders auffällig ist die Verschiedenheit bezüglich der Lactonbildung. Die Säure (I) aus der Ribonsäure verwandelt sich schon, wie zuvor beschrieben, beim Verdampfen der wässrigen Lösung im Vacuum, wie es scheint, vollständig in die Lactonsäure. Infolgedessen ist uns die Darstellung der zweibasischen Säure selbst gar nicht gelungen. Im Gegensatz dazu scheint die Säure (II) aus Xylose keine Neigung zur Lactonbildung zu besitzen. Wir haben früher ihre Lösung im Vacuum bei 50° eingedampft und so die zweibasische Säure erhalten. Wir haben neuerdings versucht, durch Eindampfen auf dem Wasserbade ein Lacton zu gewinnen. Der rückständige Syrup erstarrt auch hier beim Erkalten grösstentheils krystallinisch. Als dieses Product aber nach dem Trocknen auf Thonteller aus heissem Essigäther umkrystallisirt wurde, ergab die Analyse des Präparates die Formel der zweibasischen Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ und dem entsprechend war das Verhalten des Productes bei der Titration.

0.1767 g Substanz gaben 0.2165 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.

| | Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 33.33 | 33.41 pCt. |
| H | 4.44 | 4.52 » |

Das aus Essigäther umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 152° (uncorr.) unter Gasentwicklung. Für die aus Aceton umkrystallisirte Säure wurde früher der Schmelzpunkt 145.5° gefunden²⁾. Als dasselbe Präparat aber zum Vergleich nochmals aus Essigäther, welcher hier als Lösungsmittel vorzuziehen ist, umkrystallisirt war, zeigt es ebenfalls den Schmelzpunkt 152°. Dieser änderte sich auch beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Aceton nicht mehr und ist deshalb als der richtigere zu betrachten.

¹⁾ Diese Formel ist wegen der vollkommenen Symmetrie des Moleküls identisch mit



Dieselbe Umkehrung ist bei Formel II statthaft.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1843.

Die Säure (II) aus Xylose liefert ferner ein gut krystallisirtes neutrales Kalisalz von der Formel $C_5H_6O_7K_2 + 2H_2O$. Wir haben das entsprechende Salz der isomeren Säure (I) in der gleichen Weise bereitet. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als dicker Syrup, welcher weder beim mehrtägigen Stehen noch durch Eintragung eines Krystalls des anderen Kalisalzes zur Krystallisation gebracht werden konnte¹⁾.

Die Verschiedenheit der beiden Trioxyglutarsäuren scheint uns nach diesen Beobachtungen ausser Zweifel zu stehen.

668. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch und Friedrich Kraft²⁾: Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 31. December.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« haben Hantzsch und Kraft unter dem oben genannten Titel eine Reihe interessanter Beobachtungen veröffentlicht, welche den Streit über die Configuration stereochemisch isomerer stickstoffhaltiger Verbindungen seiner Entscheidung näher bringen sollen. Wer wie wir Jahre lang auf dem genannten Gebiete der Chemie thätig gewesen ist, vermag am besten den hohen Werth der Hantzsch'schen Arbeiten zu schätzen, und wird gleich uns die unermüdliche Ausdauer und Erfindungskraft bewundern, mit der Hantzsch auf immer neuen Wegen die Lösung des schwierigen Problems anstrebt. Auch den jüngsten Beitrag heissen wir daher sehr willkommen, da in ihm wieder ein reiches thatsächliches Material niedergelegt ist.

Wir sehen uns jedoch genöthigt, gegen unsere Neigung an diese letzte Hantzsch'sche Publication einige kritische Bemerkungen zu knüpfen, denn die Arbeit könnte den der behandelten Frage ferner stehenden Leser zu der Ansicht führen, dass durch dieselbe für die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen wesentlich neue Gesichtspunkte gewonnen seien, was unserer Meinung nach keineswegs der Fall ist.

¹⁾ Wie wir nachträglich beobachteten, ist das Salz nach 3 Wochen krystallisirt.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3511.