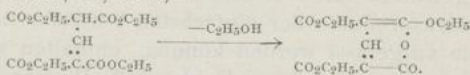


Propylen- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäure $\text{CO}_2\text{HCH}=\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ schmilzt wasserfrei bei 191° unter Zers. in CO_2 und Pseudoaconitsäure, Schmp. 145 bis 150° . Ihr Aethylester entsteht aus Brommaleinsäureester und Natriummalonsäureester.

Dicarboxylglutaconsäure-, Propylen- $\alpha\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und CHCl_3 . Er wird durch Natriumamalgam in Dicarboxylglutarsäureester (S. 512) und durch Verseifen in Glutaconsäure (S. 457) übergeführt. Beim Erhitzen verwandelt er sich in ein δ -Lacton, Schmp. $93-94^\circ$, unter Abspaltung von Alkohol (B. 22, 1419; 26, R. 9):



VII. Die fünfwerthigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte.

1. Fünferthige Alkohole, Pentite.

Ausser einem in der Natur vorkommenden Pentit sind die übrigen sämtlich durch Reduction der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Constitution der Pentite folgt aus der Constitution der Aldopentosen, aus denen sie entstehen (S. 534). Von den einfachsten Pentiten $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5=\text{CH}_2\text{OH}.\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ lässt die Theorie fünf Modificationen voraussehen (vgl. S. 533), da die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die durch ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom getrennt sind: Zwei optisch active Modificationen, deren eine als l-Arabit bekannt ist, dann die Verbindung dieser beiden zu einer spaltbaren inactiven Modification, und zwei durch intramoleculare Ausgleich optisch inactive, nicht spaltbare Modificationen: Xylit und Adonit. Ueber die stereochemische Constitution der Pentite, vgl. S. 540.

1. l-Arabit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, Schmp. 102° , dreht auf Zusatz von Borax zu seiner wässrigen Lösung links, entsteht durch Reduction der gewöhnlichen oder l-Arabinose (S. 515) und schmeckt süß (B. 24, 538, 1839 Anm.)

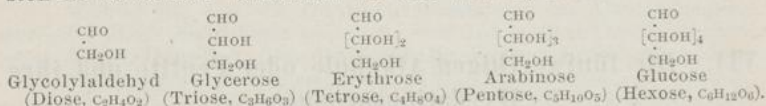
2. Xylit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, syrupartig, optisch inactiv, entsteht durch Reduction von Xylose (S. 515, B. 24, 538; 1839 Anm.; R. 567).

3. Adonit $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$, Schmp. 102° , optisch inactiv, findet sich in *Adonis vernalis* und entsteht durch Reduction von Ribose (S. 515, B. 26, 633).

4. Rhamnit $\text{CH}_3.\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5$, Schmp. 121° , rechts drehend, entsteht aus Rhamnose durch Reduction (S. 515, B. 23, 3103).

2. Tetraoxyaldehyde, Aldopentosen.

Die Tetraoxyaldehyde, die ersten Oxydationsproducte fünf-säuriger Alkohole, sind genetisch verknüpft mit den Pentaoxyaldehyden oder Aldo-hexosen, der ersten Klasse der Kohlehydrate im engeren Sinne (S. 548), denen die Aldopentosen auch im chemischen Verhalten ungemein ähnlich sind. Während früher die Kohlehydrate eine Sonderstellung im Gebiete der aliphatischen Chemie einnahmen, sind sie jetzt in innige Beziehungen zu einfacheren Körperklassen getreten. Alle Aldehyd- und Ketonalkohole, die als erste Oxydationsproducte der einfachsten Vertreter der mehrwerthigen Alkohole aufgefasst werden können, enthalten wie die Kohlehydrate im engeren Sinne neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser, z. B.:



Die einfachsten Kohlehydrate sind also Aldehydalkohole, wie die genannten, oder Ketonalkohole wie die Fructose $\text{CH}_2\text{OH.CO}[\text{CHOH}]_3.\text{CH}_2\text{OH}$ (S. 529).

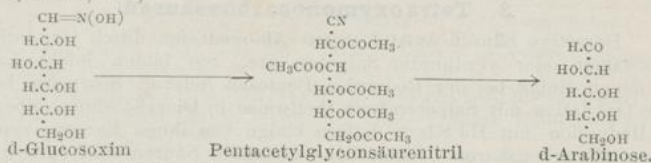
Mit den Aldo-hexosen haben die Aldopentosen folgende Reactionen gemein: 1) Sie liefern bei der Reduction mit Natrium-amalgam Alkohole: die *Pentite*. 2) Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Oxycarbonsäuren: *Tetraoxymono-* und *Trioxydicarbonsäuren*. 3) Durch schrittweise Behandlung mit Blausäure und Salzsäure gehen sie in Pentaoxysäuren über, deren Lactone sich zu Hexosen reduciren lassen (S. 541), wodurch demnach der Aufbau einer Hexose aus der entsprechenden Pentose verwirklicht ist. 4) Mit Phenylhydrazin liefern sie Hydrazone und charakteristische Dihydrazone: *Osazone*. 5) Sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Dagegen werden die Aldopentosen 1) durch Hefe nicht vergohren, 2) liefern sie mit HCl oder verdünnter SO_4H_2 destillirt Furfurol oder Alkylfurfurol, eine Reaction, die sich zur quantitativen Bestimmung der Aldopentosen verwerthen lässt (B. 25, 2912) und 3) ergeben sie mit Phoroglucin und Schwefelsäure erhitzt eine kirschrothe Färbung.

Bildungsweisen. Die Bildung der Aldopentosen aus Naturproducten wird bei den einzelnen Aldopentosen erörtert. Dagegen soll hier eine Reaction abgehandelt werden, welche eine allge-

meine Umwandlung von Aldohexosen in Aldopentosen zu ermöglichen verspricht.

Behandelt man d-Glucosoxim (S. 528) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man Pentacetylgluconsäurenitril, das mit Alkalilauge und dann mit Salzsäure behandelt erst Blausäure und hierauf die Acetylgruppen abgibt, um in d-Arabinose überzugehen (Wohl, B. 26, 740):



Die d-Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Aldopentose, da sich die d-Glucose (S. 531) synthetisch darstellen lässt.

Von den Aldopentosen der Formel $\text{CH}_2(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}).\text{CHO}$ mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lässt die Theorie acht optisch active isomere und vier spaltbare optisch inactive, racemische oder $[\text{d}+1]$ Modificationen voraussehen (S. 534).

1. **Arabinose** $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ ist in drei Modificationen bekant: l-Arabinose, *Pectinose*, Schmp. 160° , wird durch Kochen von Kirschgummi mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Sie liefert bei der Reduction l-Arabit (S. 513), bei der Oxydation l-Arabonsäure (S. 516) und l-Trioxylglutarsäure (Schmp. 127°), mit Salzsäure erhitzt Furfurol. Sie ist rechtsdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung. *Methyl-l-arabinosid* $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5.\text{CH}_3$, Schmp. $169-171^\circ$ (B. 26, 2407), mit CH_3OH und HCl. *l-Arabinosazon* $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_8(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ (B. 24, 1840 Anm.), Schmp. 160° . *l-Arabinosoxim*, Schmp. $132-133^\circ$ (B. 26, 743). *Arabinoson* s. B. 24, 1840 Anm. d-Arabinose entsteht aus d-Glucosoxim durch Abbau (s. o.); sie ist linksdrehend. *d-Arabinosazon*, Schmp. 160° . *d-Arabinose-diacetamid* $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{NH.CO.CH}_3)_2$, Schmp. 187° .

[d+1] Arabinose entsteht durch Vereinigung der beiden optisch activen Arabinosen. [d+1] *Arabinosazon*, Schmp. 163° .

2. **Xylose**, *Holzzucker* $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ entsteht aus Holzgummi (B. 22, 1046; 23, R. 15) und aus Maiskolben (B. 24, 1657) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Sie ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduction den inactiven Xylit (S. 513), durch Oxydation Xylonsäure (S. 516) und inactive Trioxylglutarsäure (Schmp. 152°), durch CNH l-Gulonsäure (S. 543). *Xylosazon*, Schmp. 160° .

3. **Ribose** $\text{C}_4\text{H}_5(\text{OH})_4.\text{CHO}$ entsteht aus l-Arabinose, indem man dieselbe zu l-Arabonsäure (S. 516) oxydirt, diese durch Erhitzen mit Pyridin in Ribonsäure (S. 516) umlagert und die letztere reducirt (B. 24, 4220).

4. **Rhamnose**, *Isodulcit* $\text{CH}_2[\text{CHOH}]_4.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Schmp. 93° , entsteht aus verschiedenen ihrer in der Natur vorkommenden Glucoside: *Quercitrin*, *Xanthorhamn*in und *Hesperidin* durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Destillation mit Schwefelsäure entsteht aus Rhamnose *α-Methylfurfurol* (B. 22, R. 751), durch Reduction Rhamnit, durch Oxydation l-Trioxylglutarsäure (Schmp. 127°)

und durch CNH und Salzsäure Rhamnosecarbonsäure (S. 544; B. 22, 1702). Hydrazon, Schmp. 159°. Osazon, Schmp. 180° (B. 20, 2574).

5. **Chinovose** $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, isomer mit Rhamnose, ist ein Spaltungsproduct des in den China- und Cinchonaarten vorkommenden Chinovins durch HCl Säure. Osazon, Schmp. 193–194° (B. 26, 2417).

6. **Fucose** $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, isomer mit Rhamnose, entsteht aus *Seetang* (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Tetroxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder verdünnter Salpetersäure. Sie bilden leicht Lactone, von denen einige bei der Reduction Pentosen liefern. Sie gehen bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure theilweise in Dicarbonsäuren über. Bei der Reduction mit HJ Säure liefern einige von ihnen Lactone von Monoxyparaffincarbonsäuren. Sämmtliche bekannte Säuren sind optisch activ.

Tetraoxy-n-valeriansäuren lässt die Theorie so viele voraussehen, als Aldopentosen der gleichen Kohlenstoffzahl, also 8 optisch active, von denen 3 bekannt sind und vier [d+1] Modificationen.

1. **l-Arabonsäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_3\text{CH}_2\text{OH}$ entsteht aus l-Arabinose (B. 21, 3007). Sie liefert leicht ein Lacton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, Schmp. 95–98°, und durch Oxydation **l-Trioxylglutarsäure**. Phenylhydrazid, Schmp. 215° (B. 23, 2627; 24, 4219). Mit wässerigem Pyridin geht sie theilweise in die isomere

2. **Ribonsäure** über, die unter denselben Bedingungen sich theilweise in Arabonsäure zurückverwandelt. Ribonsäurelacton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$, Schmp. 72–76° (B. 24, 4217). Phenylhydrazid, Schmp. 162–164°. Arabon- und Ribonsäure drehen links.

3. **Xylonsäure** aus Xylose mit Brom (A. 260, 307).

4. **Rhamnonsäure**, aus Rhamnose mit Brom, geht sofort in das Rhamnonsäurelacton $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 150–151°, über (B. 23, 2992; A. 271, 73).

5. **Saccharinsäure** entsteht beim Kochen oder längerem Stehen von Dextrose und Laevulose oder aus Invertzucker mit Kalkmilch (B. 15, 2954). Sie bildet leicht ein bitter schmeckendes Lacton, das Saccharin

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, Schmp. 160°, das durch HJ Säure zu α -Methyl- γ -valerolacton oder α -Dimethylbutyrolacton (S. 341) reducirt wird (A. 218, 373). Phenylhydrazid, Schmp. 165°. Isomer mit Saccharin sind:

6. **Isosaccharin** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 95°, liefert mit HJ Säure ebenfalls α -Dimethylbutyrolacton, und **Metasaccharin** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Schmp. 141–142°, liefert mit HJ Säure γ -n-Caprolacton (S. 340). Beide entstehen bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalk (B. 18, 631, 2514; 26, 1651).

4. Trioxydicarbonsäuren.

Trioxy-n-glutarsäuren $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_3\text{CO}_2\text{H}$ können der Theorie nach vier stereochemische Modificationen existiren, die den vier Pentiten (S. 513) entsprechen, ausserdem eine spaltbare inactive Modification.

l-Trioxylglutarsäure, Schmp. 127°, entspricht der l-Arabinose, aus der sie durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht (B. 24, 4214). Ausserdem wird sie durch Oxydation von Rhamnose (B. 22, 1699) und Sorbinose (B.

21, 3276) gebildet. **Trioxylglutarsäure**, Schmp. 152⁰, durch Oxydation von Xylose, inactiv, entspricht dem Xylit (S. 513). **Trioxylglutarsäure**, durch Oxydation von Ribose, inactiv, geht leicht in eine inactive **Lactonsäure** C₅H₆O₆, Schmp. 170—171⁰ über (B. 24, 4222); sie entspricht dem Adonit (S. 513).

Saccharonsäure CO₂H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CH₃)CO₂H entsteht durch Oxydation von Saccharin (S. 516) mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, bildet Krystalle, und geht im Exsiccator sowie beim Erwärmen in das linksdrehende Lacton **Saccharon** CO₂H.CHOCH(OH).C(OH) < $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 145—156⁰, über (A. 218, 363). Durch HJ Säure liefert das Lacton α -Methylglutarsäure (S. 444).

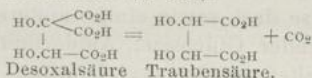
Trioxyladipinsäure C₄H₅(OH)₃(CO₂H)₂, schmilzt bei 146⁰ unt. Zers., entsteht aus Metasaccharin durch Oxydation, liefert durch Reduction Adipinsäure (S. 445) (B. 18, 1555).

5. Triketondicarbonsäuren. **Acetondioxalester**, **Xanthochelidonsäure** **diäthylester** CO[CH₂CO.CO₂C₂H₅]₂, Schmp. 103—104⁰, entsteht aus Aceton, Oxalester und Natriumäthylat und geht durch Salzsäure in den **Chelidonsäureester** CO < $\begin{matrix} \text{CH}=\text{C} \\ \text{CH}=\text{C} \end{matrix}$ > $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. 63⁰, über. Verwandt mit dieser Säure sind einige andere Säuren, die sich ebenfalls von dem sog. **Pyron** CO < $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$ > ableiten.

6. Dioxytricarbonsäuren.

Desoxalsäure CO₂H.CHOH.C(OH)(CO₂H)₂, zerfliessliche krystallinische Masse. Sie wird aus ihrem **Triäthylester** CO₂C₂H₅.CHOH.C(OH).CO₂C₂H₅, Schmp. 85⁰ dargestellt, welcher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester entsteht.

Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100⁰, zerfällt die Desoxalsäure in CO₂ und Traubensäure (S. 504):

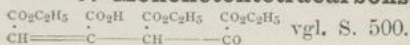


Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ Säure wird die Desoxalsäure unter Abspaltung von CO₂ zu Bernsteinsäure reducirt.

Oxycitronensäure C₆H₈O₈ = C₃H₃(OH)₂(CO₂H)₃, Dioxytricarbaldehydsäure findet sich neben Aconitsäure, Tricarbaldehydsäure und Citronensäure im Ribensafte und entsteht aus Chloreitronensäure (aus Aconitsäure mit ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser (B. 16, 1078).

Dioxypropantetricarbonsäure C₆H₈O₈ = C₃H₃(OH)₂(CO₂H)₃ entsteht durch Oxydation von Isosaccharin mit Salpetersäure, als ein dicker Syrup. Bei 100⁰ spaltet sie CO₂ ab, unter Bildung von Dioxyglutarsäure C₃H₄(OH)₂(CO₂H)₂, die verschieden ist von der aus Glutaconsäure entstehenden Dioxyglutarsäure (B. 18, 2514). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird sie in Glutarsäure C₃H₆(CO₂H)₂ verwandelt.

7. Monoketontetracarbonsäuren. **Aconitoxalsäureester**



S. Pentacarbonsäuren.

Propanpentacarbonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH.C}(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $149-150^\circ$, entsteht aus ihrem Pentaaethylester, dem Einwirkungsproduct von Natriummalonsäureester auf Chloräthantricarbonsäureester (S. 498).

Butanpentacarbonsäureester $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. $216-218^\circ$ (16 mm), entsteht aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumaethylntricarbonsäureester.

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureaethylester** wurden aus Natriumpropan-pentacarbonsäureester mit Chlormalonsäureester und Chlorpentanpentacarbonsäureester erhalten: **Butanheptacarbonsäureester** $\text{C}_4\text{H}_9(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_7$, Sdep. $280-285^\circ$ (130 mm). **Hexadecacarbonsäureester** $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_{10}$, gelbliches Oel. **Octantesserakaidecarbonsäureester** $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_{14}$, der höchste bekannte Carbonsäureester entsteht aus Natriumbutanheptacarbonsäureester mit Chlorbutanheptacarbonsäureester und bildet ein dickes Oel (B. 21, 2111).

VIII. Sechs- und mehrwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1A. Sechswerthige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite.

Die sechswerthigen Alkohole stehen in der nächsten Beziehung zu der ersten Klasse der Zuckerarten (S. 548) im engeren Sinne, den sog. Glucosen, denen sie sich auch in ihren Eigenschaften nähern; so zeigen sie wie die Glucosen einen süßen Geschmack, reduciren jedoch Fehling'sche Lösung nicht und werden nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcit finden sich in der Natur vor, diese drei, sowie einige andere Hexite sind durch Reduction entsprechender Glucosen: Aldo- und Keto-hexosen mit Natriumamalgam erhalten worden (vgl. Pentite). Durch gemässigte Oxydation werden sie in Glucosen übergeführt.

Die einfachsten Hexite mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Nach der Theorie von van t'Hoff und Le Bel sind von einem solchen Körper 10 einfache raumisomere Formen denkbar (S. 536, 537).

1. **Mannit** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CH.OH}]_4\text{CH}_2\text{OH}$ existirt in drei Modificationen: *Rechts-* oder *d-Mannit*, *Links-* oder *l-Mannit* und der Vereinigung beider, dem inactiven [*d+l*] *Mannit*. Letzterer ist identisch mit dem aus synthetischer *a-Acrose* oder [*d+l*] *Fructose* dargestellten *a-Acrosit* und bildete den Ausgangspunkt zur Synthese zahlreicher Verbindungen der Mannitreihe (B. 23, 373), ferner des *Traubenzuckers* (S. 527) und *Fruchtzuckers* (S. 529), wie bei diesen Verbindungen eingehend erörtert werden wird.