

S. Pentacarbonsäuren.

Propanpentacarbonsäure $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $149-150^\circ$, entsteht aus ihrem Pentaäthylester, 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 Natriumäthyltricarbonsäureester.

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureäthylester** 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** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CH}(\text{OH})_4]\text{CH}_2\text{OH}$ 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.

Gewöhnlicher oder d-Mannit (S. 537), Schmp. 166°, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Aus letzterer wird er durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation gewonnen. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker und wird künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fructose (S. 529) erhalten (B. 17, 227).

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in grossen rhombischen Prismen. Schmeckt sehr süss. Seine Lösung ist bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch gemässigte Oxydation von Mannit mit Salpetersäure entstehen Fruchtzucker (früher als Mannitose bezeichnet, B. 20, 831) und d-Mannose (B. 21, 1805). Durch stärkere Oxydation werden d-Mannozuckersäure (B. 24, R. 763, S. 546), Erythritsäure und Oxalsäure gebildet. Durch HJ Säure wird d-Mannit zu sec. Hexyljodid reducirt.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$ entsteht aus d-Mannit bei 200°. **Mannid** $C_6H_{10}O_4$, Schmp. 87°, Sdep. 176° (30 mm), das zweite innere Anhydrid des d-Mannits, entsteht aus dem letzteren durch Destillation unter vermindertem Druck.

Ester: **Dichlorhydrin** $C_6H_9Cl_2(OH)_4$, Schmp. 174°, und **Dibromhydrin**, Schmp. 178°, entstehen aus d-Mannit beim Behandeln mit conc. HCl oder HBr Säure.

Nitromannit $C_6H_8(ONO_2)_6$, Schmp. 108°, der Hexasalpetersäureester des Mannits, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit zurückgebildet.

Hexacetyl-d-mannit $C_6H_8(OCOCH_3)_6$, Schmp. 119° (B. 12, 2059). **Hexabenzoylmannit**, Schmp. 149°.

Links- oder l-Mannit (S. 537) entsteht aus l-Mannose (aus l-Arabinosecarbonsäure, S. 542) durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (B. 23, 375). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, schmilzt aber etwas niedriger (163—164°) und ist bei Gegenwart von Borax linksdrehend.

Inact. Mannit, [d+1] **Mannit**, Schmp. 168°, entsteht in gleicher Weise aus inact. Mannose (aus i-Mannonsäure) und ist identisch mit dem synthetisch dargestellten α -Acrit aus α -Acrose (S. 530; B. 23, 383). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, ist aber in wässriger Lösung auch bei Gegenwart von Borax inactiv. Durch Salpetersäure wird er zu inactiver Mannose und inactiver Mannonsäure oxydirt, welche letztere in d- und l-Mannonsäure gespalten werden kann (B. 23, 392). d- und l-Mannonsäurelacton lassen sich zu d- und l-Mannose und diese zu d- und l-Mannit reduciren. Sämmtliche genannte Verbindungen sind auf diesem Weg synthetisch dargestellt worden.

2. **d-Sorbit** $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_2O$, Schmp. 75°, schmilzt wasserfrei bei 104—109°, findet sich im Saft der Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduction der d-Glucose, sowie neben d-Mannit durch Reduction der d-Fructose (S. 529) (B. 23, 2623). Mit HJ Säure wird er zu sec. Hexyljodid reducirt.

1-Sorbit (S. 536), Schmp. 75⁰, wird durch Reduction von l-Gulose (S. 529) erhalten (B. 24, 2144).

3. **Dulcitol Melampyrin** $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 188⁰, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitolmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Milchzucker* (S. 552) und *d-Galactose* (S. 529) erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich. Seine Lösung bleibt auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (B. 25, 2564). Beim Erhitzen mit HJ Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcitol Schleimsäure. Intermediär entsteht ein Aldehydkörper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Osazon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bildet (B. 20, 1091). **Hexacetylulcitol**, Schmp. 171⁰.

4. **Rhamnohexit** $\text{CH}_2[\text{CH}\cdot\text{OH}]_5\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 173⁰, aus Rhamnohexose (S. 529) mit Natriumamalgam (B. 23, 3106).

1B. Siebenwerthige Alkohole: Perseitol oder Mannoheptit ist in drei Modificationen bekannt: d-Mannoheptit, l-Mannoheptit und [d+l] Mannoheptit, von denen der d-Mannoheptit oder Perseitol in *Laurus persea* vorkommt und wie die beiden anderen Modificationen durch Reduction der entsprechenden Mannoheptosen erhalten wird (B. 23, 936, 2231). Der [d+l] Mannoheptit entsteht auch beim Vermischen gleichgrosser Mengen von d- und l-Mannoheptit (A. 272, 189). Durch Reduction mit HJ Säure geht er in Hexahydrotoluol über (B. 25, R. 503).

d- und l-Mannoheptit schmelzen bei 187⁰ und sind optisch activ, [d+l] Mannoheptit schmilzt bei 203⁰.

α -Glucoseptit $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 127—128⁰ aus α -Glucoseptose (S. 531, A. 270, 81).

Anhydro-eucnea-heptit $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$, Schmp. 156⁰, entsteht aus Aeton und Formaldehyd mit Kalk und Wasser, er ist ein Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $[\text{CH}_2\text{OH}]_3\text{:C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}:[\text{CH}_2\text{OH}]_3$ (B. 27, 1089).

1C. Achtwerthige Alkohole: α -Glucoseoctit $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_6\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 141⁰, aus α -Glucoseoctose (S. 531, A. 270, 98). **d-Mannoocit** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_6\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 258⁰, aus Mannoocitose, ist in Wasser schwer löslich.

1D. Neunwerthige Alkohole: Glucononit $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_9$, Schmp. 194⁰, aus Gluconose (A. 270, 107).

2. und 3. Penta-, Hexa-, Hepta- und Octooxy-Aldehyde und -Ketone.

Zu den Pentaoxyaldehyden und Pentaoxyketonen, den ersten Oxydationsproducten der sechswerthigen Alkohole, gehören die seit langer Zeit schon bekannten Vertreter der ersten Klasse der sog. Kohlenhydrate (S. 548), die unter Wasseraufnahme aus den verwickelter zusammengesetzten Kohlenhydraten, den sog. Saccharobiosen (S. 549) wie Rohrzucker, Maltose und Milchzucker und aus den Polysacchariden (S. 554): Stärke, Dextrin, Cellulose und anderen sich bilden. Der wichtigste Zucker der ersten Klasse ist der

Traubenzucker, der neben Fruchtzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers und als letztes Product der Hydrolyse, der Stärke und des Dextrins auftritt. In diesem Zusammenhang sind uns Traubenzucker und Fruchtzucker früher schon bei dem Aethylalkohol und dessen Entstehung durch geistige Gährung begegnet (S. 121).

Aus der leichten Oxydirbarkeit einiger Glucosen zu Monocarbonsäuren und der Reduction zu sechswerthigen Alkoholen hatte man auf den Aldehydcharakter der Verbindungen geschlossen. Die Vermuthung, dass auch Ketonalkohole sich unter den Glucosen fänden, wurde zuerst 1880 von Zincke ausgesprochen (B. 13. 641, Anm.). 1885 bewies Kiliani durch die Untersuchung der CNH Additionsproducte, dass der Traubenzucker als Aldehydalkohol, der Fruchtzucker als Ketonalkohol anzusehen sei. Man unterscheidet daher Aldosen und Ketosen. Derselbe Forscher zeigte später, dass die Arabinose eine Aldopentose ist und legte damit den Grund zu einer Erweiterung des Begriffes der Kohlenhydrate. Noch fehlte die Methode zur Synthese. Zwar hatte man aus dem Formaldehyd zuckerähnliche Substanzen erhalten (S. 530), aber erst E. Fischer lehrte daraus einen bestimmten Zucker, die α -Acrose abscheiden, die, wie später besprochen werden wird, in seiner Hand zum Ausgangspunkt für die Synthese des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers wurde. E. Fischer ermittelte in der Reduction der Lactone der Polyoxycarbonsäuren zu Oxyaldehyden oder Aldosen die Methode, um auch aus synthetisch durch Addition von Blausäure an Aldosen und darauf folgende Verseifung gewonnenen Polyoxycarbonsäuren: kohlenstoffreichere Oxyaldehyde, also Kohlenhydrate zu bereiten. Man gelangt so schrittweise zu Kohlenhydraten, welche sieben, acht und neun Kohlenstoffatome im Molecül enthalten (S. 530).

Für die Abscheidung und Erkennung der meist schlecht krystallisirenden Glucosen leistete das Phenylhydrazin, wie ebenfalls E. Fischer entdeckte, die besten Dienste. Wohl lehrte die Oxime der Aldosen zum Abbau derselben verwerthen (S. 515).

Der Glucosecharakter einer Verbindung ist wesentlich durch ihre Constitution als Aldehydalkohol -CH(OH).CHO oder als Ketonalkohol $\text{-CO.CH}_2\text{OH}$ bedingt, wobei die Aldehyd- und Ketongruppe mit der oder den Alkoholgruppen unmittelbar verbunden ist. Es giebt daher Glucosen nicht nur mit sechs, sondern auch mit einer kleineren oder grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen. Man bezeichnet dieselben nach der Zahl der Sauerstoffatome. Die einfachste Aldose, der Glycolyaldehyd $\text{CH}_2\text{OH.CHO}$ wäre eine Aldodiose. Der Glycerinaldehyd $\text{CH}_2\text{OH.CHOH.CHO}$ und das Dioxyaceton $\text{CH}_2\text{OH.CO.CH}_2\text{OH}$ wären eine Aldotriose und eine Ketotriose (S. 466). Der Aldehyd und das Keton des Erythrits: eine Aldo- und Ketotetrose, wie dies schon bei den Pentosen (S. 514) kurz entwickelt wurde. An die Pentosen schliessen sich die Hexosen, zu denen die wahren einfachsten Zuckerarten: *Traubenzucker*, *Fruchtzucker* und die *Galactose* gehören. Auf die Hexosen folgen Heptosen, Octosen, Nonosen u. s. w.

Neben die schon lange bekannten Hexosen: Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose sind durch E. Fischer's Untersuchungen so viele andere getreten, dass die Hexosen getrennt von den höheren Kohlenhydraten im unmittelbaren Anschluss an die ihnen entsprechenden sechssäurigen Alkohole abgehandelt werden sollen. Auf sie folgen die Heptosen, Octosen und Nonosen, sowie die Oxydationsproducte dieser Aldehyd- und Ketonalkohole: *Polyoxymono-, Polyoxyaldehydo- und Polyoxypolycarbonsäuren*. Dann erst stellen wir die Anhydride der Hexosen: die höheren Kohlenhydrate, die Saccharbiosen und die Polysaccharide zusammen (S. 548).

2A. Pentaoxyaldehyde und 3A. Pentaoxyketone: Hexosen, Glucosen, Monosen.

Vorkommen. Einige Hexosen finden sich in freiem Zustand weit verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in reifen Früchten. Ester der Glucosen (von γλυκύς süß) mit organischen Säuren kommen ebenfalls sehr häufig in Pflanzen vor; sie werden Glucoside genannt, z. B. Salicin, Amygdalin, Coniferin, die Gerbstoffe: Traubenzuckerester der Gerbsäuren u. a. m. Durch Fermente, Säuren oder Alkalien werden die Glucoside in ihre Componenten gespalten.

Bildungsweisen. 1) Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung von Di- und Polysacchariden, sowie Glucosiden durch Fermente (S. 122) und beim Kochen mit verdünnten Säuren. 2) Künstlich sind d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fructose durch gelinde Oxydation von gewöhnlichem oder d-Mannit erhalten worden. 3) Von hervorragender Bedeutung ist die Bildung der Glucosen durch Reduction der Polyoxymonocarbonsäurelactone mit Natriumamalgam (E. Fischer, B. 23, 930). 4) Durch unmittelbare Synthese sind verschiedene optisch inactive Hexosen vor allem die α-Acrose oder [d+1] Fructose (S. 530) durch Condensation von Formaldehyd CH_2O und Glycerinaldehyd erhalten worden. Die von E. Fischer auf diesem Weg hergestellte [d+1] Fructose bildete den Ausgangskörper zum völligen Aufbau des in der Natur vorkommenden Mannits, des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers.

Eigenschaften. Die Hexosen sind meist krystallinische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Substanzen von süßem Geschmack. Die in der Natur vorkommenden Vertreter der Hexosen drehen in der Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts. Künstlich hat man von den wichtigeren, im Pflanzenreich vorkommenden Hexosen die Spiegelbildisomeren darstellen können und durch Vereinigung zusammengehöriger

Rechts- und Links-Hexosen optisch inactive [d+]*l* Hexosen gewonnen, von denen eine, die [d+]*l* Fructose oder α -Acrose, wie oben erwähnt, unmittelbar synthetisch dargestellt worden ist.

Umwandlungen. Die Hexosen zeigen die allgemeinen Reactionen der Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Der *alkoholische* Charakter der Hexosen äussert sich in folgenden Reactionen: 1) Der alkoholische Wasserstoff der Glucosen kann durch Metalle ersetzt werden, namentlich durch Behandlung mit Kalk, Baryt, Bleioxyd unter Bildung von Saccharaten, die den Alkoholaten (S. 127) entsprechen und durch Kohlensäure wieder zerlegt werden (S. 551).

2) Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit gasförmiger Salzsäure, so entstehen Aether der Hexosen: Glucoside der Alkohole (B. 26, 2400), während sich die Aldosen mit Mercaptanen durch HCl vereinigen zu Mercaptalen (S. 201), die gut krystallisiren (B. 27, 674).

3) Der Wasserstoff der Hydroxyle kann leicht durch Säureradicale vertreten werden. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (S. 297) entstehen Salpetersäureester, gew. als Nitrokörper bezeichnet (S. 463, 556). Die Acetylerster werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (oder etwas $ZnCl_2$) gewonnen, wobei bis 5 Acetylgruppen eingeführt werden können (B. 22, 2207). Leichter entstehen die Benzoylerster beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (S. 298), wobei ebenfalls Pentabenzoylverbindungen entstehen (B. 22, R. 668; 24, R. 971).

Da die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung über die Zahl der eingetretenen Acidylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen oder besser mit Magnesia (B. 12, 1531). Oder man zerlegt die Essigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (B. 220, 217; B. 23, 1442). Der Nachweis von Hydroxylen in den Glucosen kann auch mittelst Phenylisocyanat geschehen, mit dem sie sich zu Carbanilsäureestern (S. 298) verbinden (B. 18, 2606).

4) Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3ClH auf die Glucosen entstehen, ähnlich wie aus den Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (B. 17, 2457). 5) Beim Erwärmen mit Anilinen entstehen durch Ersatz eines Hydroxyls Anilide der Glucosen (B. 21, R. 399).

Der *aldehydische* und *Ketoncharakter* der Hexosen tritt in folgenden Reactionen hervor:

1) Durch *Reduction* (Einwirkung von Natriumamalgam) werden sie in die entsprechenden sechswerthigen Alkohole übergeführt; aus d-Mannose und d-Fructose entsteht d-Mannit, aus Galactose Dulcitol, aus d-Glucose (Traubenzucker) d-Sorbit.

2) Die *Oxydation* der Hexosen erfolgt nicht an der Luft, sondern erst durch Oxydationsmittel. Sie wirken demnach schwach *reducirend*, fällen die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Besonders charakteristisch ist ihr Vermögen, aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen beim Erwärmen Kupferoxydul zu fällen, wobei 1 Mol. der Hexosen ungefähr 5 Atome Kupfer als Cu_2O ausscheidet. Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren zur Bestimmung der Glucosen mittelst der Fehling'schen Lösung. Von den Di- und Polysacchariden reduciren nur Maltose und Milchzucker beim Erhitzen; die anderen müssen zunächst in Glucosen umgewandelt werden (S. 550).

Zur Darstellung der *Fehling'schen Lösung* löst man genau 34,64 gr krystallisiertes Kupfersulfat in Wasser, fügt 200 gr Seignettesalz (S. 506) und 600 ccm Natronlauge (vom spec. Gew. 1,12) hinzu und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. 10 ccm dieser Lösung bedürfen zur vollständigen Reduction 0,05 g der Hexose. Da das Ende der Reaction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich zuweilen das abgeschiedene Kupferoxydul zu wägen (B. 13, 826). Ueber die Bestimmung der Hexosen mittelst Kupfercarbonatlösung s. B. 23, 1035.

Durch gemässigte Oxydation mittelst Chlor- und Bromwasser oder Silberoxyd werden die Aldo-hexosen zunächst in die entsprechenden Monocarbonsäuren verwandelt (S. 540). Durch stärkere Oxydation geben die Hexosen (wie auch fast alle Kohlenhydrate) Zuckersäure oder Schleimsäure; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich (S. 552).

Bei einigen Reactionen zeigen die Aldo-hexosen ein von den gew. Aldehyden abweichendes Verhalten. So reagiren sie nicht auf sog. fuchsin-schweflige Säure (S. 189); ferner zeigen die sog. Pentaacetyl- und Pentabenzoylderivate der Dextrose und Galactose nicht mehr den Aldehydcharakter (B. 21, 2842; 22, R. 669). Man hat daher angenommen, dass die Hexosen eine aethylenoxyd- oder lactonähnliche Constitution besitzen (B. 22, 2211; 21, 2841; 23, 2114; 26, 2403).

3) Durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime. Für den Abbau der Aldosen ist die Spaltung der durch Essigsäureanhydrid aus den Aldoximen dargestellten acetylrirten Oxyssäurenitrile in Blausäure und acetylrirte Pentosen von Bedeutung (S. 515) (B. 24, 993; 26, 730).

4) Besonders charakteristisch sind die Verbindungen der Hexosen mit Phenylhydrazin (S. 190, 210, 322). Mit einem Molecül desselben (als Acetat) entstehen zunächst die Hydrazone $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ ($\text{N.NH C}_6\text{H}_5$), welche in Wasser leicht löslich sind (mit Ausnahme der Hydrazone der Mannose und der höheren Glucosen, B. 23, 2118). Aus heissem Alkohol krystallisiren sie meist in farblosen Nadeln. Durch

conc.
Com

Diphen

sen w
sog. C
C

Pheny
erwär
meist
action
eine d
oxydir
+ NH
ein z
d-Fruc
C(N₂H
mit PH
und A
enthalt

die in
krysta
aus Gl
tose g
Erwär
die sog
C₆H₁₀C
G

Zustan
sie sic
duction
überge
zucker

bonylv
geben

CNH
deren
der A

Hexos

pilzen (*Schizomycten*) leicht Gährungen zu unterliegen, wobei verschiedenartige Zersetzungen eintreten.

1. Die Alkoholgährung der Hexosen ist die durch Hefezellen bewirkte wichtigste Zersetzung der Hexosen, die früher bereits bei dem Aethylalkohol (S. 121) eingehend behandelt wurde.

2. Die Milchsäuregährung, bei welcher die Hexosen sowie auch Rohrzucker, Milchsücker und die Gummiarten in Milchsäure zerfallen:



wird durch verschiedene Spaltpilze (*Schizomycten*, *Bacillen* und *Mikrokokken*) bewirkt, deren Entwicklung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vgl. S. 330). Die günstigste Temperatur beträgt 30–50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsäuren Salze 3. die Buttersäuregährung, welche durch das Auftreten anderer Bacillen verursacht wird (vgl. S. 243): $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$.

4. Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereichte Zellen (von 0,001 mm Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwicklung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch d-Mannit und Milchsäure.

2B. Aldohexosen.

1. **Mannose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Mannits und existirt gleich letzterem (S. 518) in 3 Formen, als rechts-, links- und inactiv, [d+1] Mannose (Raumformeln s. S. 537, Constitution s. S. 539).

d-Mannose, *Seminose*, ist zuerst aus gew. d-Mannit, neben d-Fructose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure erhalten worden (B. 22, 365); sie entsteht ferner aus Salepschleim (aus Salep-wurzelknollen) und wird am leichtesten aus der sog. Reservecellulose (dem Semin) die in verschiedenen Pflanzensamen, namentlich in der Schale der Steinnuss enthalten ist, durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, daher auch *Seminose* genannt (B. 22, 609, 3218). Ferner entsteht sie aus d-Mannonsäure durch Reduction. Sie bildet eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, ist rechtsdrehend, reducirt Fehling'sche Lösung und gährt mit Hefe (B. 22, 3223). Hydrazon $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$ (S. 525), schwer löslich, Schmp. 195°. Ihr Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ ist identisch mit d-Glucosazon. d-Mannosoxim, Schmp. 184° (B. 24, 699). Mit nasc. Wasserstoff bildet sie d-Mannit, durch Oxydation mit Brom entsteht d-Mannonsäure, mit CNH d-Mannohepton-säure (S. 544).

l-Mannose entsteht durch Reduction von l-Mannonsäurelacton (S. 542) (B. 23, 373), ist der d-Mannose ganz ähnlich, aber linksdrehend und gährt schwerer. Ihr Hydrazon ist ebenfalls schwer löslich und schmilzt gegen 195°; mit 2 Mol. Phenylhydrazin bildet sie l-Glucosazon (s. u.). Durch Reduction entsteht l-Mannit (B. 23, 375).

[d+1] Mannose entsteht 1) durch Oxydation von α -Acrit oder [d+1] Mannit (S. 519), der durch Reduction von synthetischer α -Acrose oder [d+1] Fructose erhalten werden kann; 2) durch Reduction von inact. [d+1] Mannonsäurelacton (S. 542). Sie ist der d- und l-Mannose ganz ähnlich, aber inactiv. Ihr schwer lösliches Hydrazon schmilzt bei 195° und ist in-

activ; Ihr Osazon ist das [d+] Glucosazon, identisch mit α -Acrosazon. Beim Gähren mit Hefe wird sie gespalten, indem d-Mannose vergohren wird und l-Mannose zurückbleibt (B. 23, 382).

2. **Glucose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Sorbits und existirt als rechts-, links- und inactive [d+] Glucose (S. 536, 537).

d-Glucose oder **Traubenzucker**, früher auch **Dextrose** genannt, findet sich (neben Fruchtzucker) in vielen süßen Früchten, im Honig und bei der Harnruhr (diabetes mellitus) im Harn. Sie entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und Glucosiden und wird fabrikmässig aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen: **Stärkezucker** (B. 13, 1761). *Ihre Bildung durch Reduction von synthetischem d-Gluconsäurelacton stellt die völlige Synthese des Traubenzuckers dar* (S. 531).

Der Traubenzucker des Handels, eine amorphe Masse, enthält meist nur 60 pct. reine d-Glucose neben einer dextrinartigen Substanz, Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$, die nicht vergährt (B. 17, 2456).

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallinischen Traubenzucker, indem man feingepulverten Rohrzucker in 80 pct. Alkohol, der mit $\frac{1}{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, einträgt, so lange er sich beim Schütteln noch löst (J. pr. Ch. [2], 20, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt bei gew. Temperatur aus Wasser oder Weingeist mit 1 Mol. H_2O in Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden. Bei $30-35^\circ$ krystallisirt er aus conc. wässriger Lösung, aus Aethyl- und Methylalkohol wasserfrei, meist in harten Krusten und schmilzt bei 146° (B. 15, 1105). Er schmeckt weniger süß als Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines.

Die wässrige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 52,6^\circ$ und zeigt Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung ist doppelt so stark activ, als nach dem Stehen; bei gew. Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden constant, beim Kochen schon in einigen Minuten. Ferner nimmt die spec. Drehung mit der Concentration beträchtlich zu (B. 17, 2234). Es beruht das auf der Zersetzung complicirterer Krystallmolecile in normale, wie durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult erwiesen wird (B. 21, R. 505).

Der Traubenzucker zeigt alle Eigenschaften der Aldosen (S. 523). α - und β -Phenylhydrazon, Schmp. 145° und 116° (B. 22, R. 669). **d-Glucosazon**, Schmp. 145° , β - 204–205 $^\circ$, ist linksdrehend. Es entsteht auch aus d-Mannose und d-Fructose, ebenso aus Glucosamin und Isoglucosamin (S. 530) (B. 19, 1921). Durch conc. Salzsäure wird d-Glucosazon in Phenylhydrazin und das sog. **Glucoson** $C_6H_{10}O_6$ (S. 525) gespalten, das mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder d-Glucosazon giebt. Es bildet einen Syrup, ist nicht

gährungsfähig und wird durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Fruchtzucker oder d-Fructose verwandelt (B. 22, 88).

Der Traubenzucker selbst liefert durch Reduction d-Sorbit, durch Oxydation: d-Gluconsäure und d-Zuckersäure. Er wird mittelst CNH in Glucosecarbonsäuren (S. 544), durch Kalkmilch in Saccharinsäure umgewandelt.

Saccharate: Mit Kalk und Baryt bildet Traubenzucker Saccharate, wie $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ und $C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit NaCl bildet er leicht grosse Krystalle von $2C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheiden.

Alkyl-d-glucoside. Als Glucoside bezeichnet man die ätherartigen Verbindungen der Glucosen, von denen besonders die des Traubenzuckers vielfach im Pflanzenreich aufgefunden wurden. Sie enthalten meist die Reste aromatischer Verbindungen und werden daher später abgehandelt. Die einfachsten Glucoside sind die Alkyläther der Zuckerarten, die durch Einwirkung von HCl auf alkoholische Zuckerlösungen entstehen. Die Alkyl-d-glucoside werden von Fehling'scher Lösung und von Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert. Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Generatoren. Diese Eigenschaften befürworten folgende Constitutionsformel für das bei $165-166^{\circ}$ schmelzende

Methyl-d-glucosid $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot \overset{\text{O}}{\parallel} C(OH) \cdot CH_2OH$ (B. 26, 2400), das auch aus Acetochlorhydrat mit Methylalkohol entsteht.

d-Glucosemercaptal $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, Schmp. 127° (B. 27, 674) entsteht aus d-Glucose, Mercaptan und HCl.

d-Chloralose, Schmp. 189° und **d-Parachloralose** $C_8H_{12}Cl_3O_6$, Schmp. 227° (B. 27, R. 264), sind zwei isomere Verbindungen, die sich bei der Umsetzung von d-Glucose mit Chloral bilden (B. 27, R. 264).

d-Acetochlorhydrat $C_6H_7O(OCOCH_3)_4Cl$ entsteht beim Erhitzen von d-Glucose mit Acetylchlorid und ist zur Synthese von d-Glucosiden benutzt worden.

d-Glucosoxim $C_6H_{12}O_5NOH$, Schmp. 137° , liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Pentacetyl-d-gluconsäurenitril (S. 543), aus dem d-Arabinose erhalten wurde (S. 515); Reactionen, die den Abbau der Aldosen ermöglichen.

d-Glucose-amidoguanidinchlorid $C_6H_{12}O_5 \cdot CN_4H_4 \cdot HCl$, Schmp. 165° , aus d-Glucose und Amidoguanidinchlorhydrat (B. 27, 971).

l-Glucose, Schmp. 143° , entsteht aus l-Gluconsäurelacton durch Reduction. Sie entspricht dem Traubenzucker, ist aber linksdrehend, $[\alpha]_D = -51,4^{\circ}$, ihr Glucosazon ist dagegen rechtsdrehend. Diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_5 \cdot N \cdot N(C_6H_5)_2$, Schmp. 163° , schwer löslich (B. 23, 2618).

[d+1] **Glucose** entsteht durch Vereinigung von d- und l-Glucose und durch Reduction von [d+1] Gluconsäurelacton. [d+1] Glucosazon, Schmp. $217-218^{\circ}$, entsteht auch aus i-Mannose und der synth. α -Acrose oder [d+1] Fructose (S. 530), ebenso wird aus d-Mannose, d-Glucose oder Traubenzucker und d-Fructose oder Fruchtzucker das d-Glucosazon gebildet (B. 23, 383, 2620).

Glucosamin $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CHO}$ ist aus dem Chitin der Hummerschalen durch Erwärmen mit HCl Säure erhalten worden (B. 17, 243). Es bildet mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon und wird durch Salpetersäure zu Iosuckersäure (S. 548) (B. 19, 1257; 20, 2569), durch salpetrige Säure zu Chitose (B. 27, 140) oxydirt (S. 544).

3) **Gulose** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$ (Raumformel s. S. 536, 537), der zweite Aldehyd des Sorbits, ist ebenfalls in seinen drei Modificationen, die durch Reduction der drei Gulonsäurelactone (S. 543) entstehen und durch weitere Reduction die Sorbite (S. 519) liefern, bekannt. Die drei Gulosen vermögen nicht mit Hefe zu gären und bilden Syrupe. Der Name Gulose soll an die Verwandtschaft mit Glucose, dem ersten Aldehyd des Sorbits erinnern: l- und [d+1] Gulosephenylhydrazon, Schmp. 143°. l-Gulosazon, Schmp. 156°. [d+1] Gulosazon, Schmp. 157—159°.

4) **Galactose**, der Aldehyd des durch intramolecularen Ausgleich inactiven Dulcits (S. 520), ist in drei Modificationen bekannt. Die [d+1] Galactose, Schmp. 140—142°, entsteht durch Reduction des [d+1] Galactonsäurelactons (S. 543) und wird durch Bierhefe vergohren zu l-Galactose. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°, ihr Osazon bei 206°.

l-Galactose, Schmp. 162—163° (Raumformel s. S. 536), liefert bei der Reduction Dulcitol und bei der Oxydation Schleimsäure. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°.

d-Galactose $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, Schmp. 166°, rechtsdrehend, gährungsfähig (B. 21, 1573) (Raumformel s. S. 536; vgl. B. 27, 383). Sie entsteht neben d-Glucose durch Hydrolyse von Milchzucker und verschiedenen Gummiarten (Galactane genannt) (B. 20, 1003), welche mit Salpetersäure oxydirt Schleimsäure bilden. Zur Darstellung kocht man Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure (A. 227, 224). Sie geht durch Reduction in Dulcitol, durch Oxydation in Galactonsäure und Schleimsäure, durch CNH und HCl Säure in Galactosecarbonsäure über (S. 544). Oxim, Schmp. 175 bis 176°. Osazon, Schmp. 193—194°. Pentacetylderivat, Schmp. 142° (B. 22, 2207).

5) d-Talose $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CHO}$, aus d-Talonsäurelacton (S. 543) durch Reduction (B. 24, 3625). Raumformel s. S. 537; vgl. B. 27, 383.

6) **Rhamnohexose** $\text{CH}_3\text{CHOH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$, Schmp. 181°, entsteht durch Reduction von Rhamnosecarbonsäure. Osazon, Schmp. 200°. Sie liefert mit CNH und HCl Säure Methylheptonsäure.

3A. Ketohexosen.

1) **Fructose** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ tritt als d-, l- und [d+1] Fructose auf.

d-Fructose, Fruchtzucker, Laevulose (Raumformel S. 540), Schmp. 95°, krystallisiert schwierig, findet sich neben Traubenzucker in den meisten süßen Früchten. Sie entsteht 1) neben gleichviel Traubenzucker durch Spaltung von Rohrzucker. Da der Fruchtzucker stärker nach links als der Traubenzucker nach rechts dreht, so wird bei der Spaltung des rechtsdrehenden Rohrzuckers eine linksdrehende sog. Invertzuckerlösung (S. 123) erhalten. 2) Ausschliesslich aus Inulin (S. 554) durch Erhitzen mit Wasser auf 100°, während 24 Stunden (A. 205,

162, B. 23, 2107). 3) Durch Oxydation von d-Mannit neben d-Mannose. 4) Aus d-Glucosazon, das sowohl aus d-Glucose oder Traubenzucker, als aus d-Mannose dargestellt werden kann. *Durch diese Bildungsweise ist der Fruchtzucker genetisch mit der d-Glucose und d-Mannose verbunden* (S. 527). Er wird daher trotz seiner Linksdrehung von $[\alpha]_D = -71,4^0$ (B. 19, 393) als d-Fructose bezeichnet. Der Fruchtzucker ist schwerer löslich als der Traubenzucker. Durch Reduction geht die d-Fructose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation wird sie in Trioxybuttersäure und Glycolsäure gespalten. Mit CNH und HCl Säure behandelt, liefert sie *d-Fructose-carbonsäure* (S. 544), die sich zu Methylbutylessigsäure reduciren lässt, wodurch die Constitution des Fruchtzuckers bewiesen wurde. Er liefert mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon, das durch Reduction in Isoglucosamin oder d-Fructosamin $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ übergeht (B. 20, 2571).

1-Fructose aus [d+1] Fructose oder α -Acrose durch Hefegärung (B. 23, 389).

[d+1] Fructose oder α -Acrose. Die spaltbare Fructose-Modification ist ihrer synthetischen Gewinnung wegen von hervorragender Bedeutung für den Aufbau der Zuckerarten geworden (s. S. 531).

Geschichte. Die erste zuckerähnliche Substanz, Methyleneitan genannt, wurde von Butlerow (1861) durch Condensation von *Trioxymethylen* (S. 193) mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew (1885) aus Oxymethylen mit Kalkmilch die *Formose* (J. pr. Ch. 33, 321), später mit Magnesia die gährungsfähige *Methose* (B. 22, 470, 478). Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich α -Acrose befindet (B. 22, 360). Diese α -Acrose entsteht (neben β -Acrose) leichter aus *Acroleinbromid* $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHO}$ durch Einwirkung von Barythydrat, ferner aus der sog. *Glycerose* (S. 466), dem durch vorsichtige Oxydation von Glycerin erhaltenen Gemisch von $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CHO}$ und $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, durch Condensation (B. 23, 389, 2131). Durch Reduction liefert die [d+1] Fructose oder α -Acrose den [d+1] Mannit oder α -Acrit.

2) *Sorbinose* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ findet sich in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*. Sie ist nicht gährungsfähig und wird zu Trioxyglutarsäure oxydirt. Osazon, Schmp. 164^0 .

2B. *Aldoheptosen*, 2C. *Aldooctosen* und 2D. *Aldononosen* (E. Fischer, A. 270, 64). Wie sich die Aldoheptosen aus Aldopentosen aufbauen lassen, so kann man aus Aldoheptosen: Aldoheptosen, aus diesen Aldooctosen darstellen und so fort; z. B.: Man addirt CNH an d-Mannose, reducirt das Lacton der d-Mannoheptonsäure zu d-Mannoheptose, die denselben Reactionen unterworfen d-Mannoheptose ergibt. Die Heptosen und Octosen gähren nicht. Sie liefern bei der Reduction *Heptite*, *Octite* und *Nonite* (S. 520).

d-Mannoheptose $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, Schmp. 135^0 , entsteht 1) aus d-Mannoheptonsäurelacton (S. 544), 2) aus Perseit (S. 520) durch Oxydation, in den sie

durch
lösli
272

β -Glu
lacton

α -Glu

Traub
Osazon

Der

und d
vorge
seiner
zucker
sonde
und d
cation
zwischen

zur S
Ausga
Gemis
sation
 α -Ac
Weise
d-Ma
überge
binos
d-Man
duction
entste
Reduc
mit a
teren S
zur V
erhalte

zu den
sich ä
in die
steht o
liefert
Traub
werden
durch

durch Reduction übergeht. *Hydrazon*, schmilzt gegen 198° und ist schwer löslich. *Osazon*, Schmp. gegen 200° (B. 23, 2231). *l-Mannoheptose* (A. 272, 186).

α -Glucoheptose $C_7H_{14}O_7$, schmilzt gegen 190° , ihr *Osazon* gegen 195° . *β -Glucoheptose* (A. 270, 72, 87). *Galaheptose* $C_7H_{14}O_7$, aus Galaheptonsäurelacton; *Osazon* schmilzt gegen 220° .

d-Mannoctose $C_8H_{16}O_8$, aus *d-Mannoctonsäurelacton* (B. 23, 2234). *α -Glucoctose* (A. 270, 95).

d-Mannonose $C_9H_{18}O_9$, aus *d-Mannononsäurelacton* erhalten, ist dem Traubenzucker ähnlich. Sie gährt mit Hefe. *Hydrazon*, Schmp. 223° , *Osazon*, 227° (B. 23, 2237). *Gluconose* (A. 270, 104).

Der Aufbau von Traubenzucker oder d-Glucose und von Fructzucker oder d-Fructose.

Unter den Condensationsproducten des *Formaldehydes* (S. 193) und der *Glycerose* (S. 466) gelang es E. Fischer, wie mehrfach hervorgehoben wurde, die *α -Acrose* oder *[d+1] Fructose* aufzufinden, die in seinen Händen der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur des Fructzuckers oder der *d-Fructose* und des Traubenzuckers oder der *d-Glucose*, sondern auch der *Seminose* oder *d-Mannose*, des gewöhnlichen oder *d-Mannits* und des gewöhnlichen oder *d-Sorbitis*, sowie der entsprechenden *l-Modifikationen* der genannten Verbindungen wurde. Die genetischen Beziehungen zwischen diesen Substanzen sind auf Seite 532 schematisch dargestellt:

Folgt man an der Hand dieses Schemas dem Weg, der schliesslich zur Synthese des Fructzuckers und des Traubenzuckers führt, so ist der Ausgangspunkt die *α -Acrose* oder *[d+1] Fructose*, die aus *Glycerose*, dem Gemisch der ersten Oxydationsproducte des Glycerins durch Aldolcondensation mit Aetznatron erhalten wird. Durch Reduction entsteht aus der *α -Acrose* der *α -Acrit* oder *[d+1] Mannit*, zu dem man auch auf folgende Weise gelangt: Der gewöhnliche oder *d-Mannit* liefert bei der Oxydation *d-Mannose*, diese *d-Mannonsäure*, die leicht in *d-Mannonsäurelacton* übergeht. *l-Arabinose* ergibt durch Anlagerung von Blausäure die *l-Arabinosecarbonsäure* oder *l-Mannonsäure*, deren Lacton sich mit dem *d-Mannonsäurelacton* zu *[d+1] Mannonsäurelacton* vereinigt. Durch Reduction der drei Lactone in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen die *d*-, *l*- und *[d+1] Mannose*, sowie aus diesen bei weiterer Reduction *d*-, *l*- und *[d+1] Mannit*. Der *[d+1] Mannit* ist identisch mit *α -Acrit* aus *α -Acrose*. Damit stand für die Ausführung der weiteren Synthese in der *[d+1] Mannonsäure* ein zugängliches Ausgangsmaterial zur Verfügung, an Stelle der so schwierig in irgend erheblicher Menge zu erhaltenden *α -Acrose*.

Von *[d+1] Mannonsäure* verzweigt sich der Weg in derselben Weise zu den *d*- wie zu den *l*-Verbindungen, denn die *[d+1] Mannonsäure* lässt sich ähnlich wie die Traubensäure (S. 504) durch Strychnin und Morphin in die *d*- und *l*-*Mannonsäure* spalten. Aus dem *d-Mannonsäurelacton* entsteht einerseits durch Reduction *d-Mannose* und *d-Mannit*, andererseits liefert die *d-Mannose* mit Phenylhydrazin das *d-Glucosazon*, das auch aus Traubenzucker oder *d-Glucose* und Fructzucker oder *d-Fructose* erhalten werden kann. Das *d-Glucosazon* liefert das *Glucoson* (S. 525) und dieses durch Reduction den **Fructzucker** oder die **d-Fructose**.

Um von der d-Mannonsäure zur d-Glucose zu gelangen, erhitzt man die d-Mannonsäure mit Chinolin auf 140°, wodurch sie theilweise d-Gluconsäure liefert; umgekehrt geht die letztere unter denselben Bedingungen zum Theil in d-Mannonsäure über. Aus dem d-Gluconsäurelacton entsteht durch Reduction d-Glucose oder Traubenzucker, aus diesem durch Reduction d-Sorbit.

Genau so werden von der l-Mannonsäure ausgehend die entsprechenden l-Verbindungen erhalten, von denen l-Fructose auch durch Hefegärung von [d+1] Fructose oder α-Acrose und l-Mannose ebenso aus [d+1] Mannose entsteht.

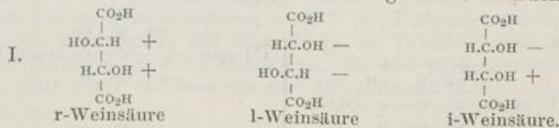
In die Tabelle sind noch aufgenommen die Gulosegruppe und die Zuckersäuren, die durch Oxydation der Pentaoxy-n-capronsäuren entstehen. Die d-Zuckersäure, welche bei der Oxydation der d-Gluconsäure erhalten wird, liefert durch Reduction d-Gulonsäure, deren Lacton durch Reduction d-Gulose, den zweiten Aldehyd des d-Sorbis ergibt.

Mit den Aldopentosen hängen die Aldohexosen 1) durch die l-Arabinose zusammen, welche durch Addition von CNH, wie oben erwähnt, in l-Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure und ausserdem in l-Gluconsäure übergeht; 2) durch die Xylose, deren CNH Additionsproduct das Nitril der Xylosecarbonsäure oder l-Gulonsäure ist. Die l-Gulonsäure wird zu l-Zuckersäure oxydirt, ihr Lacton zu l-Gulose und l-Sorbit reducirt.

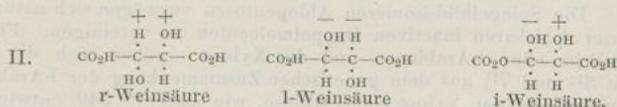
Die Raumisomerie der Pentite und Pentosen, Hexite und Hexosen.

Die Structurformel des normalen einfachsten Pentites:

$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die zwischen diesen stehende Atomgruppe CHOH veranlasst jedoch, dass statt einer durch intramolecularen Ausgleich inactiven Modification, wie bei den Weinsäuren, deren zwei möglich sind. Ausserdem lässt die Theorie zwei optisch active Modificationen und eine fünfte optisch ebenfalls inactive durch Vereinigung der beiden optisch activen Modificationen entstehende, racemische oder [d+1] Modification, die der [d+1] Weinsäure oder Traubensäure entspricht, voraussehen. Am raschesten macht man sich diese Verhältnisse mit Hilfe der Atommodelle klar. Die Molecülmodelle projicirt man auf die Ebene des Papiers und erhält so Formeln, wie sie für die Weinsäuren bereits angewendet wurden:



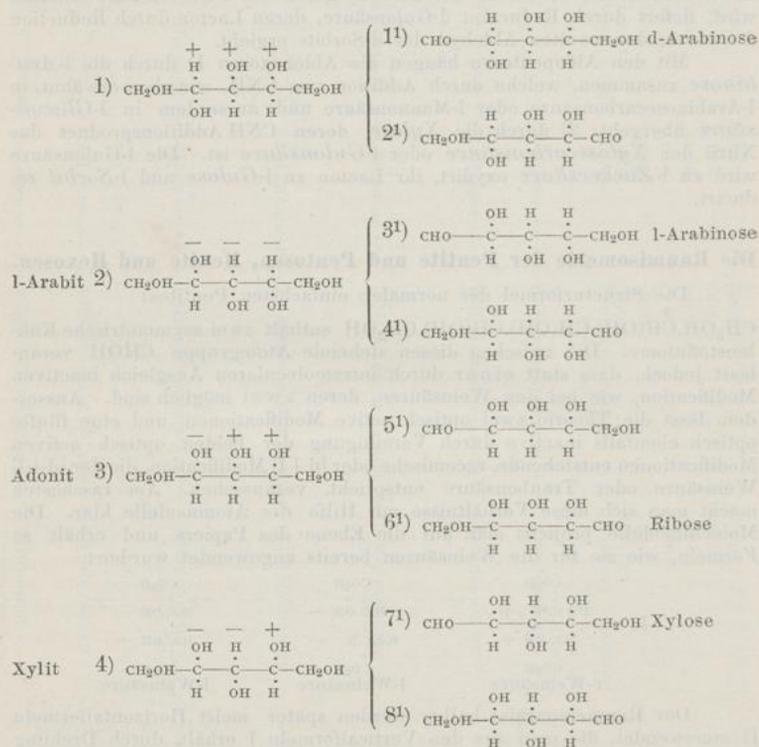
Der Raumerparniss halber werden später meist Horizontalformeln II angewendet, die man aus den Verticalformeln I erhält, durch Drehung von rechts nach links um 90°.



Durch eine derartige Drehung wird natürlich die räumliche Reihenfolge der Atome und Atomgruppen an den asymmetrischen C-Atomen nicht geändert.

In ähnlicher Weise wie für die Weinsäuren, ergeben sich die Formeln für die vier stereochemisch verschiedenen Pentite. Denkt man sich diese vier Pentite oxydirt und einmal die links-, dann die rechtsstehende CH_2OH Gruppe in die CHO Gruppe verwandelt, so erhält man acht stereochemisch verschiedene Aldopentoseformeln, von denen durch Drehung um 180° keine in die andere übergeht.

A. Die Raumisomerie der Pentite und Aldopentosen.



Die Spiegelbild-isomeren Aldopentosen vermögen sich natürlich noch zu vier spaltbaren inactiven Doppelmoleculen zu vereinigen. Für die gewöhnliche oder l-Arabinose und die Xylose ergeben sich die Raumformeln 3¹⁾ und 7¹⁾ aus dem genetischen Zusammenhang der l-Arabinose mit l-Glucose und der Xylose mit l-Gulose, wie später (S. 540) entwickelt wird.

Ist die Raumformel für den inactiven Xylit festgestellt, so bleibt für den inactiven Adonit, das Reductionsproduct der Ribose nur eine Raumformel übrig.

Den vier von der Theorie vorausgesehenen einfachsten Pentiten entsprechen vier *Trioxycglutarsäuren* (S. 516). Dieselbe Anzahl von acht Raumisomeren, wie sie die Pentosen zeigen, sind von den ihnen entsprechenden Monocarbonsäuren, den Tetraoxy-n-valeriansäuren, sowie den diesen entsprechenden Aldehydocarbonsäuren möglich, sowie von den Ketosen der Hexitreihe, zu denen der Fruchtzucker gehört.

B. Die Raumisomerie der einfachsten Hexite und der Zuckersäuren, der Aldohexosen und der Gluconsäuren.

Die Structurformel des normalen einfachsten Hexits:

$\text{CH}_2\text{OH}\overset{*4}{\text{CHOH}}.\overset{*3}{\text{CHOH}}.\overset{*2}{\text{CHOH}}.\overset{*1}{\text{CHOH}}.\text{CH}_2\text{OH}$ enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Die Theorie von van t'Hoff und Le Bel lässt 10 raumisomere Configurationen für einen solchen Körper voraussehen¹⁾. Die Reihenfolge der mit den asymmetrischen C Atomen verbundenen Gruppen bezeichnet man mit + oder —, je nachdem sie dieselbe ist wie bei der r- oder wie bei der l-Weinsäure. Wie man bei der Weinsäure (s. S. 533) die Reihenfolge von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus beurtheilt, so bei dem Hexit von der Mitte des Molecüls, und zwar vergleicht man das C Atom 1 mit dem C Atom 4, und das C Atom 2 mit dem C Atom 3. Auf diese Weise erhält man die in der Zusammenstellung S. 536, 537 aufgeführten 10 Hexitconfigurationen.

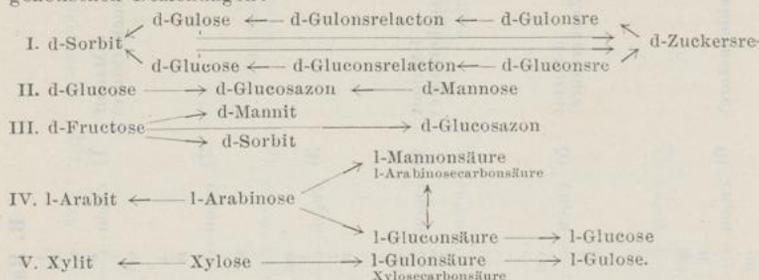
Denkt man sich von jedem der 10 Hexite durch Oxydation einmal der linken $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe, dann durch Oxydation der rechten $-\text{CH}_2\text{OH}$ Gruppe 2 Aldosen abgeleitet, so würde man 20 raumisomere Aldohexosen erhalten. Allein die vier Hexite Nr. 1) 2) 3) 4) liefern je zwei Aldosen, deren Formeln durch Drehung um 180° ineinander übergehen, wodurch sich die Zahl der möglichen raumisomeren Hexosen auf 16 vermindert.

Den 8 raumisomeren Hexiten entsprechen: 10 Tetraoxyadipinsäuren (*Zuckersäuren*), den 16 raumisomeren Aldohexosen: 16 Pentaoxy-n-valeriansäuren oder Hexonsäuren (*Gluconsäuren*) und 16 Aldehydotetraoxymonocarbonsäuren (*Glucuronsäuren*). Dazu kommen bei den Hexiten und den Tetraoxyadipinsäuren noch vier inactive racemische oder [d+1] Modificationen; bei den Aldohexosen, Hexonsäuren und Aldehydotetraoxycarbonsäuren noch 8 [d+1] Modificationen, wie eine vergleichende Betrachtung der Formeln in der Tabelle S. 536, 537 ergibt.

Die Raumisomerie der Kethexosen, die drei asymmetrische C Atome enthalten, fällt unter die Isomerie der Aldopentosen (s. o.).

1) Die Lagerung der Atome im Raum von J. H. van t'Hoff, deutsch bearbeitet von F. Herrmann S. 11 (Vieweg, Braunschweig, 1877).

Ableitung der Raumformel für die d-Glucose oder den Traubenzucker, der wichtigsten Aldohexose. Die Grundlage für diese Ableitung bilden die folgenden, zunächst in schematischer Weise zusammengestellten genetischen Beziehungen:



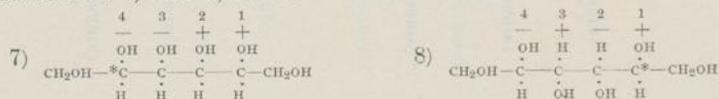
Schema I stellt dar, dass d-Glucose oder Traubenzucker und d-Glucose dieselbe d-Zuckersäure liefern. Daraus folgt, dass d-Zuckersäure und der ihr entsprechende d-Sorbit nicht unter die Raumformeln 1) 2) 3) 4) S. 537 fallen können, denn nur von den Hexiten und Zuckersäuren 5) 6) 7) 8) 9) 10) leiten sich je zwei raumisomere Aldohexosen ab. Unter diesen sechs Raumformeln stellen die Formeln 7) und 8) durch intramolekularen Ausgleich optisch inactive Moleküle dar, welche daher für die optisch active d-Zuckersäure und den d-Sorbit wegfallen.

Die Entscheidung zwischen den Spiegelbildformeln 5) und 9), 6) und 10) für d- und l-Zuckersäure ermöglicht der Umstand, dass sich d-Zuckersäure und d-Mannozuckersäure, d-Gluconsäure und d-Mannonsäure, d-Glucose und d-Mannose, d-Sorbit und d-Mannit nur durch die verschiedene Anordnung der einwerthigen Atome und Atomgruppen an dem Kohlenstoffatom unterscheiden, das in der d-Glucose und d-Mannose mit der Aldehydgruppe verbunden ist. Denn d-Mannose und d-Glucose liefern dasselbe Osazon (Schema II, s. o.). l-Arabinose liefert mit Blausäure und Salzsäure behandelt nebeneinander l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure und l-Gluconsäure (Schema IV, s. o.). In denselben Beziehungen wie l-Mannonsäure und l-Gluconsäure stehen natürlich ihre Spiegelbildisomeren d-Mannonsäure und d-Gluconsäure miteinander. d-Fructose wird durch Reduction in ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit verwandelt (Schema III, s. o.).

Nimmt man an d-Sorbit und d-Zuckersäure besäßen die Raumformeln 6) oder 10) (S. 536, 537):



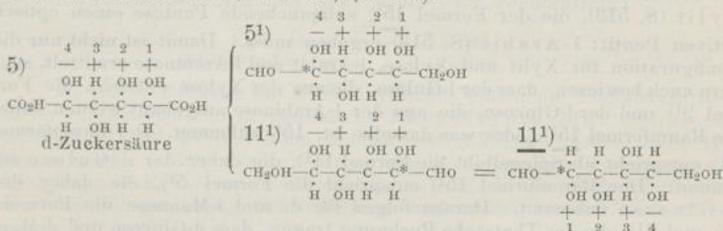
Dann müsste der d-Mannit also auch die d-Mannozuckersäure die Raumformeln 7) oder 8) haben:



Denn nur diese Raumformeln unterscheiden sich von den Raumformeln 6) und 10) ausschliesslich durch die verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen an den mit Sternchen ausgezeichneten asymmetrischen C Atomen. Allein die Raumformeln 7) und 8) stellen durch intramolekularen Ausgleich inactive Molecüle dar, können folglich die Configuration von d-Mannit und d-Mannozuckersäure nicht wiedergeben.

Demnach bleiben für d-Sorbit und l-Sorbit, d-Zuckersäure und l-Zuckersäure nur die Raumformeln 5) und 9) übrig, von denen man willkürlich für den d-Sorbit und die d-Zuckersäure die Raumformel 5) für l-Sorbit und l-Zuckersäure die Raumformel 9) festgesetzt hat. Dem d-Mannit und der d-Mannozuckersäure kommt alsdann die Raumformel 1), dem l-Mannit und l-Mannozuckersäure die Raumformel 4) zu, womit auch die Raumformeln 1¹) und 4¹) für d- und l-Mannose, sowie d- und l-Mannonsäure gegeben sind (S. 541).

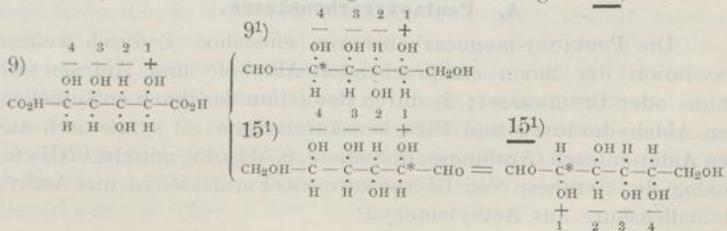
Dem d-Sorbit und der d-Zuckersäure der Raumformel 5) entsprechen die zwei Aldohexosen 5¹) und 11¹) (S. 537):



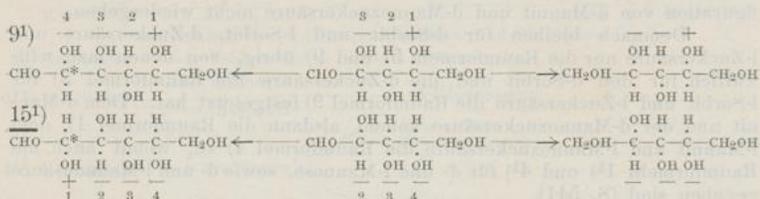
Um auch an der Formel 11¹) die Aldehydgruppe auf der linken Seite der Molecüle zu haben, müssen wir die Formel 11¹) um 180° drehen, wodurch sie zu Formel 11¹) wird und sich natürlich die Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomgruppen nicht ändert.

Es handelt sich nunmehr um die Wahl zwischen Formel 5¹) und 11¹) für die d-Glucose und d-Gulose, eine Wahl, die natürlich auch dann getroffen ist, wenn wir die Raumformeln für die beiden Spiegelbildisomeren, also die l-Glucose und die l-Gulose auswählen können und dies ist möglich unter Berücksichtigung der genetischen Beziehung der beiden letzteren Verbindungen zu der l-Arabinose und der Xylose, wie sie Schema IV und V S. 538 darstellen.

Der Formel für l-Zuckersäure 9) entsprechen die Formeln der Aldohexosen 9¹) und 15¹), die letztere geht durch Drehung in 15¹) über:

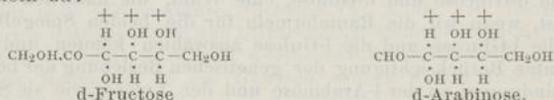


Berücksichtigt man, dass nach Schema IV S. 538 die l-Glucose aus l-Arabinose und nach Schema V die l-Gulose aus Xylose aufgebaut werden kann, so müssen den genannten Pentosen die Raumformeln zukommen, welche man aus der Formel 9¹⁾ und 15¹⁾ erhält durch Weglassung des erst bei dem Aufbau asymmetrisch werdenden C* Atoms:



Man sieht sofort, dass die der Formel 9¹⁾ entsprechende Aldopentose bei der Reduction einen durch intramolecularen Ausgleich inactiven Pentit Xylit (S. 513), die der Formel 15¹⁾ entsprechende Pentose einen optisch activen Pentit: l-Arabit (S. 513) ergeben muss. Damit ist nicht nur die Configuration für Xylit und Xylose, l-Arabit und l-Arabinose ermittelt, sondern auch bewiesen, dass der l-Gulose, die aus der Xylose entsteht, die Formel 9¹⁾ und der l-Glucose, die aus der l-Arabinose aufgebaut werden kann, die Raumformel 15¹⁾, oder was dasselbe ist, 15¹⁾ zukommt. Der Raumformel 9¹⁾ entspricht als Spiegelbild die Formel 11¹⁾, die daher der d-Gulose zukommt. Der Raumformel 15¹⁾ entspricht die Formel 5¹⁾, die daher der d-Glucose zukommt. Daraus folgen für d- und l-Mannose die Formeln 1¹⁾ und 4¹⁾, die der Thatsache Rechnung tragen, dass d-Glucose und d-Mannose einer- und l-Glucose und l-Mannose andererseits in dasselbe Glucosazon übergehen, d. h. sich nur durch die Configuration an einem asym. C Atom unterscheiden.

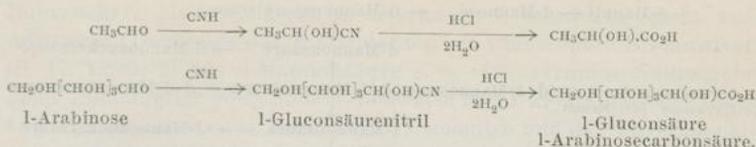
Berücksichtigt man, dass d-Fructose bei der Reduction ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin d-Glucosazon liefert, so kommen ihr und der ihr entsprechenden d-Arabinose die Raumformeln zu:



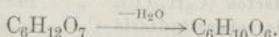
4. Polyoxymonocarbonsäuren.

A. Pentaoxycarbonsäuren.

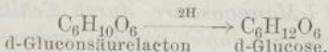
Die Pentaoxy-monocarbonsäuren entstehen 1) durch weitere Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldosen mit Chlor- oder Bromwasser; 2) durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehydosäuren und Dicarbonsäurelactone; 3) synthetisch aus den Aldopentosen (Arabinose, Rhamnose, S. 514, 515), mittelst CNH etc., analog der Synthese von Glycolsäure aus Formaldehyd und Aethylenmilchsäure aus Aethylaldehyd:



Verhalten: 1) Als γ - und δ -Oxysäuren sind fast alle diese Säuren im freien Zustande wenig beständig und gehen leicht durch Abgabe von Wasser in ihre Lactone (S. 337) über:



2) Von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen ist die von E. Fischer entdeckte Fähigkeit dieser Lactone, die den Säuren selbst abgeht, sich durch Aufnahme von zwei H Atomen in die entsprechenden Aldohexosen (S. 521) zu verwandeln:



3) Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin bilden die Pentaoxycarbon-säuren charakteristische krystallinische Phenylhydrazide: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{CO}\cdot\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 22, 2728). Beim Kochen mit Alkalien werden diese Hydrazide wieder in ihre Componenten gespalten. Von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone unterscheiden sie sich durch die *rothviolette* Färbung, die sie mit conc. Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid geben.

4) Durch Erhitzen mit HJ Säure werden sie in Lactone von γ -Monoxycarbon-säuren umgewandelt (S. 340, 341).

Isomerie. Raumisomere Modificationen der Pentaoxy-n-capronsäure sind der Theorie nach so viele möglich, als Aldohexosen (vgl. S. 535), also 16 optisch active einfache und acht [d+1] Modificationen, die optisch inactiv sind.

Mannonsäure $\text{C}_5\text{H}_6(\text{OH})_5\text{CO}_2\text{H}$. Die syrupösen Säuren: Rechts- oder d-, Links- oder l- und inactive [d+1] Mannonsäure liefern bei der Oxydation d-, l- und [d+1] *Mannozuckersäure* (S. 546). Beim Eindampfen ihrer Lösungen gehen sie in Lactone über, die durch Reduction: d-, l- und [d+1] *Mannose* ergeben, welche sich bei weiterer Reduction in d-*Mannit*, l-*Mannit* und [d+1] *Mannit* umwandeln. [d+1] Mannit ist identisch mit *α-Acrist*, dem Reduc-tionsproduct der synthetischen *α-Acrose* oder [d+1] Fructose. Da man durch Oxydation von [d+1] Mannit oder *α-Acrist* die [d+1] Mannose, durch Oxydation dieser [d+1] Mannonsäure darstellen und die letztere in d-Mannonsäure und l-Mannonsäure spalten kann, so ist durch diese Reactionen der Aufbau aller Körper der Mannitreihe verwirklicht (S. 532):

Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Stärke und besonders leicht aus d-Glucose (Dextrose) durch Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser (B. 17, 1298); 2) aus d-Mannonsäure s. o. Die syrupöse Säure geht beim Eindampfen oder Stehen theilweise in ihr krystallinisches Lacton $C_6H_{10}O_6$ über, das bei $130-135^\circ$ schmilzt und mit Natriumamalgam reducirt d-Glucose oder Traubenzucker liefert (B. 23, 804). Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Die Säure ist rechtsdrehend und reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Pentacetylgluconsäurenitril $C_5H_6(OC_2H_5O)_5CN$ s. B. 26, 730.

1-Gluconsäure entsteht 1) aus l-Mannonsäure (s. o.) und 2) neben l-Mannonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure.

[d+1] *Gluconsäure* entsteht aus gleichen Theilen d- und l-Gluconsäure. Ihr schwer lösliches Kalksalz (+ H_2O) bildet sich ähnlich wie traubensaures Calcium beim Vermischen der Lösungen von gleichviel d- und l-gluconsaurem Calcium.

Gulonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt, welche durch Oxydation in d-, l- und [d+1] *Zuckersäure* (S. 546) übergehen. Ihre Lactone liefern bei der Reduction d-, l- und [d+1] *Gulose* (S. 529). d-Gulonsäure entsteht sowohl aus Glucuronsäure (S. 545), als auch aus d-Zuckersäure durch Reduction. Lacton, Schmp. $180-181^\circ$. Phenylhydrazid, Schmp. $147-148^\circ$ (B. 24, 526). l-Gulonsäure, *Xylosecarbonsäure* entsteht aus Xylose (S. 515) durch CNH, eine Reaction, welche ebenfalls (S. 540) die Aldopentosen mit den Aldohexosen verknüpft. l-Gulonsäurelacton, Schmp. 185° . Phenylhydrazid, Schmp. $147-149^\circ$ (B. 23, 2628; 24, 528). [d+1] *Gulonsäure* geht leicht in das Lacton über, das sich beim Krystallisiren in d- und l-Gulonsäurelacton spaltet. [d+1] Gulonsaures Calcium ist schwerer löslich als d- und l-gulonsaures Calcium. [d+1] *Gulonsäurephenylhydrazid*, Schmp. $153-155^\circ$ (B. 25, 1025).

Galactonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt. [d+1] *Galactonsäure* wird durch Reduction des Schleimsäureaethylsters und des Schleimsäurelactons erhalten. [d+1] *Lacton*, Schmp. $122-125^\circ$. Phenylhydrazid, Schmp. 205° . Mittelst des Strychminsalzes ist diese Säure spaltbar in das in Alkohol leichter lösliche l-Salz und das schwerer lösliche d-Salz (B. 25, 1256). l-Galactonsäure gleicht ausserordentlich der schon länger bekannten:

d-Galactonsäure, *Lactonsäure* $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, welche durch Oxydation von Milhzucker, d-Galactose und arabischem Gummi mit Bromwasser entsteht. Sie lässt sich in d-Talonsäure umwandeln und aus dieser darstellen s. u. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Schleimsäure (S. 547) über. Sie krystallisirt und liefert bei 100° d-Galactonsäurelacton $C_6H_{10}O_6$, Schmp. $90-92^\circ$, das sich mit Krystallwasser verbindet zu $C_6H_{10}O_8 + H_2O$, Schmp. $64-65^\circ$ (A. 271, 83). Calciumsalz ($C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. Phenylhydrazid, Schmp. $200-205^\circ$. Durch Reduction liefert das Lacton d-Galactose (S. 529).

d-Talonsäure $CH_2CH[CHOH]_4CO_2H$, bildet sich aus d-Galactonsäure beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf $140-150^\circ$. Umgekehrt entsteht d-Galactonsäure aus d-Talonsäure bei derselben Behandlung (B. 24, 3622). Durch Reduction liefert sie d-Talose (S. 529).

Chitonsäure entsteht, indem man HCl Glucosamin (S. 529) mit NO_3Ag in Chitose verwandelt und dieses nicht isolirte Zwischenproduct mit Bromwasser (B. 27, 140) oxydirt.

α -Rhamnosecarbonsäure $\text{CH}_2[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus Rhamnose (Isodulcit, S. 515) mit CNH u. s. w. Lacton $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, Schmp. 162—168° (B. 21, 2173). **Phenylhydrazid** $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt gegen 210° (B. 22, 2733). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird die Säure zu normaler Heptylsäure $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ reducirt. Durch Natriumamalgam wird das Lacton in *Methylhexose* (S. 529) verwandelt (B. 23, 936). Durch Oxydation geht sie in Schleimsäure über (B. 27, 384). Mit Pyridin auf 150—155° erhitzt, wird sie theilweise in β -Rhamnosecarbonsäure umgewandelt, deren Lacton bei 134—138° und deren Phenylhydrazid bei 170° schmilzt. Durch Oxydation wird die β -Säure in l-Talose Schleimsäure (S. 548) übergeführt.

B. Aldohexosecarbonsäuren, Hexaoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren sind durch Addition von Blausäure und Verseifen des Nitrils mit HCl Säure aus d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose erhalten worden.

1) **Mannoheptonsäure** ist in drei Modificationen bekannt.

d-Mannosecarbonsäure, **d-Mannoheptonsäure** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, aus d-Mannose (A. 272, 197). **Phenylhydrazid**, Schmp. 220°. Lacton 148—150°, wird mit Natriumamalgam zu d-Mannoheptose und diese zu Perseit reducirt, während mit HJ Säure Heptolacton und n-Heptylsäure gebildet werden (B. 22, 370; 23, 936, 2226). Durch Oxydation geht die Säure in l-Pentoxypimelinsäure über (A. 272, 194). **l-Mannosecarbonsäure** aus l-Mannose. **Phenylhydrazid** schmilzt gegen 220°. Lacton, Schmp. 153—154°. $[\text{d}+1]$ Mannosecarbonsäure entsteht aus d- und l-Mannosecarbonsäure, sowie aus $[\text{d}+1]$ Mannose (A. 272, 184).

2) **α -d-Glucosecarbonsäure**, **α -d-Glucoheptonsäure** $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht 1) aus d-Glucose neben der β -Säure (s. w. u.), 2) aus der β -Säure durch Erhitzen mit Pyridin auf 140°, 3) bei der Hydrolyse von Lactose- und Maltosecarbonsäure (S. 552, 553) (A. 272, 200). Ihr Lacton schmilzt bei 140—145°, wird durch Natriumamalgam zu d-Glucoheptose, durch HJ Säure zu Heptolacton (S. 341) und n-Heptylsäure (S. 245) reducirt. Die Säure liefert bei der Oxydation inactive Pentoxypimelinsäure (S. 548). Das α -d-Phenylhydrazid schmilzt bei 171° (B. 19, 1916; 23, 936; Raumformel A. 270, 65). **β -d-Glucosecarbonsäure** entsteht neben der α -Säure aus d-Glucose. **Phenylhydrazid**, Schmp. 150—152°. Ihr Lacton schmilzt bei 151—152° und liefert durch Reduction β -d-Glucoheptose (S. 531).

d-Galactosecarbonsäure $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 145°, entsteht aus d-Galactose. Ihr Lacton schmilzt bei 150° und wird durch Natriumamalgam in Galaheptose (S. 531) verwandelt. Die Säure geht durch Oxydation in Carboxy-d-galactonsäure (S. 548) über (B. 21, 915; 22, 521, 23, 936).

d-Fructosecarbonsäure $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{OH}$, entsteht aus d-Fructose oder Laevulose mit Blausäure und liefert bei der Oxydation Tetrahydroxybutantricarbonsäure. Ihr Lacton schmilzt bei 130° und liefert bei Reduction mit Natriumamalgam zwei Aldoheptosen mit verzweigter C Kette (B. 23, 937). Durch Reduction mit HJ Säure entsteht Heptolacton und weiter

Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, die mit der Methyl-normalbutylelessigsäure (S. 245) identisch ist. Es ergibt sich hieraus, dass die *Laeculose* einen Ketonalkohol darstellt (Kilian, B. 19, 1914; 23, 451; 24, 348).

C. Aldoheptosecarbonsäuren, Heptaoxycarbonsäuren.

d-Mannoctonsäure $CH_2OH[CHOH]_6CO_2H$, aus d-Mannoheptose (S. 530). Ihr Hydrazid schmilzt bei 243° , ihr Lacton gegen 168° , reagiert neutral schmeckt süß und liefert durch Reduction d-Mannoctose (S. 531).

D. Aldo-octosecarbonsäuren, Octooxycarbonsäuren.

d-Mannononensäure $CH_2OH[CHOH]_7CO_2H$, aus d-Mannoctose (S. 531). Ihr Hydrazid schmilzt bei 254° , ihr Lacton bei 176° und gibt durch Reduction d-Mannonose (S. 531).

5. Tetraoxy- und Pentaoxyaldehydsäuren.

d-Glucuronsäure $CHO[CHOH]_4CO_2H$. Sie entsteht aus Euxanthinsäure (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Verschiedene Glucosid-artige Verbindungen der Glucuronsäure mit Campher, Borneol, Chloral, Butylchloral, Phenol und anderen Körpern (B. 19, 2919; R. 762) finden sich im Harn nach der Einführung dieser letzteren Körper in den Organismus. Hierbei vereinigen sich die genannten Substanzen mit der Aldehydgruppe des Traubenzuckers, dessen primäre Alkoholgruppe alsdann oxydiert wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie gespalten. Die Glucuronsäure bildet einen Syrup, der leicht in das süß schmeckende, bei $175-178^{\circ}$ schmelzende Lacton $C_6H_8O_6$ übergeht. Durch Bromwasser wird die Glucuronsäure zu Zuckersäure oxydiert; umgekehrt entsteht sie durch Reduction von d-Zuckersäure (B. 23, 937) und geht durch Reduction in d-Glucosäure (S. 542) über (B. 24, 525). In der Campher-glucuronsäure und der Euxanthinsäure ist die Aldehydgruppe der Säure festgelegt. Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$, Schmp. 142° , spaltet sich unter Wasseraufnahme beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Glucuronsäure und Trichloräthylalkohol (S. 127). Urobutylchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ zerfällt ähnlich der Urochloralsäure in Glucuronsäure und $\alpha\beta$ -Trichlorbutylalkohol (S. 128).

Aldehydgalaconsäure $COH[CHOH]_5CO_2H$, entsteht aus d-Galactosecarbonsäure und geht in Carboxygalactonsäure (S. 548) über.

6. Polyoxydicarbonsäuren.

A. Tetraoxydicarbonsäuren.

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen durch Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Salpetersäure und werden auch leicht aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet. Die wichtigsten sind die Mannozuckersäuren, die Zuckersäuren und die Schleimsäuren. Mannozuckersäuren entstehen aus Mannonsäuren (S. 541). Zuckersäuren aus Glucosäuren (S. 542). Schleimsäure aus Galactonsäure (S. 543).

Durch vorsichtige Reduction lassen sich ihre Lactone in Aldehydicarbonsäuren und Monocarbonsäuren verwandeln. Bei durch-

greifender Reduction mit Jodwasserstoff liefern die oben genannten Säuren n-Adipinsäure (S. 445), sie sind daher als raumisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen, von denen die Theorie 10 einfache und 4 Doppelformen voraussehen lässt, wie von den n-Hexiten (S. 535). Durch Erhitzen mit HCl Säure oder HBr Säure liefern sämtliche Tetraoxyadipinsäuren mehr oder weniger leicht Dehydroschleimsäure (B. 24, 2140).

1) **Mannozuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformel S. 537), die aus den Salzen abgeschieden, in Doppellactone übergehen und durch Oxydation der drei Mannonsäuren (S. 541) durch Salpetersäure erhalten werden.

[d+1] *Mannozuckersäurelacton* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, schmilzt u. Zers. bei 190° , es entsteht durch Vereinigung von d- und l-Mannozuckersäurelacton und aus [d+1] Mannonsäurelacton. **Diamid**, Schmp. $183-185^\circ$. **Dihydrazid**, Schmp. $220-225^\circ$ (B. 24, 545). *d-Mannozuckersäurelacton* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei unt. Zers. bei $180-192^\circ$. Es entsteht durch Oxydation von d-Mannit, d-Mannose und d-Mannonsäure mit Salpetersäure. **Diamid**, Schmp. 189° . **Dihydrazid**, Schmp. 212° (B. 24, 544). *l-Mannozuckersäurelacton*, *Metazuckersäure* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schmp. 68° , wasserfrei Schmp. 180° , entsteht durch Oxydation von l-Mannonsäure- oder l-Arabinosecarbonsäurelacton (B. 20, 341, 2713). **Diamid**, Schmp. 189 bis 190° . **Dihydrazid**, Schmp. $212-213^\circ$. **Diacetyl-l-mannozuckersäurelacton**, Schmp. 155° (B. 21, 1422; 22, 525; 24, 541).

2) **Zuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformeln S. 536, 537), von denen die d-Zuckersäure die gewöhnliche Zuckersäure ist.

[d+1] *Zuckersäure* entsteht aus [d+1] Glucensäure durch Oxydation. Ihr Monokaliumsalz bildet sich beim Vermischen der Lösungen der gleichgrosser Mengen d- und l-Salz. **Dihydrazid**, Schmp. 210° (B. 23, 2622).

Die *gew.* oder *d-Zuckersäure* entsteht aus Rohrzucker (B. 21, R. 472), d-Glucose oder Traubenzucker, d-Glucensäure und d-Gulon-säurelacton (B. 24, 521) und vielen Kohlenhydraten durch Oxydation mit Salpetersäure, ferner aus Glucuronsäure mit Bromwasser (S. 545).

Sie bildet eine zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die rechts dreht und allmählich zu einem Krystallbrei der Lacton-säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Schmp. $130-132^\circ$ erstarrt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Glucuronsäure, mit HJ Säure in n-Adipinsäure über. Durch Oxydation liefert die d-Zuckersäure: Oxal-säure und d-Weinsäure (B. 27, 396).

Satze. Monokaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{K}$ und Ammoniumsalz $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7(\text{NH}_4)$, sind in kaltem Wasser schwer löslich. **Diacetyllester**, krystallinisch. **Tetraacetyldiacetyllester**, Schmp. 61° . Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freie Zuckersäure entsteht das Lacton der Diacetyl-zuckersäure

$C_6H_4(O.C_2H_3O)_2O_4$, das bei 188° schmilzt. Diamid, weisses Pulver. Dihydrasid, schmilzt bei 210° unt. Zers. (B. 21, 186).

l-Zuckersäure entsteht aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist der d-Zuckersäure ganz ähnlich, aber linksdrehend und bildet ein Dihydrasid, das bei 214° schmilzt.

3) **Schleimsäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$. *Acidum mucicum* entspricht in der Constitution dem Dulcit und besitzt von den beiden theoretisch denkbaren durch intramolecularen Ausgleich optisch inactiven Modificationen der n-Tetraoxyadipinsäure die Raumformel Nr. 8) (S. 536), wie aus ihrer Oxydation zu Traubensäure und aus ihrer Bildung durch Oxydation von α -Rhamnosecarbonsäure (S. 544) folgt (B. 27, 396).

Die Schleimsäure entsteht ferner durch Oxydation von Dulcit, Milhzucker (Darstellung: A. 227, 224), d- und l-Galactose, d- und l-Galactonsäure, sowie fast aller Gummiarten.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt und in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in eine leicht lösliche Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die früher als *Paraschleimsäure* bezeichnet wurde und der d-Zuckerlactonsäure (S. 546) entspricht (B. 24, 2141). Durch Reduction geht diese Schleimlactonsäure in [d+l] Galactonsäure (S. 543) über (B. 25, 1247). Durch Erhitzen mit Pyridin auf 140° liefert die Schleimsäure die *Alloschleimsäure*, aus der sie unter denselben Bedingungen entsteht.

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Umwandlung der Schleimsäure in Furfuranderivate. Beim Erhitzen mit rauchender HCl oder HBr Säure bildet sie eine Furfurandicarbonsäure, die *Dehydro-*

schleimsäure:
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).CH(OH).CO}_2\text{H} \\ \text{CH(OH).CH(OH).CO}_2\text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{CO}_2\text{H} \end{array} \\ \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{O} \\ \nearrow \text{CO}_2\text{H} \end{array} \end{array} + 3\text{H}_2\text{O}.$$

Beim Erhitzen der Schleimsäure für sich entsteht durch weitere Abspaltung von CO_2 eine Furfuranmonocarbonsäure, die *Brenzschleimsäure*: $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_3O.CO_2H + 3H_2O + CO_2$.

Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht in analoger Weise α -Thiophencarbonsäure (B. 18, 456).

Beim Erhitzen ihres Diammoniumsalzes entsteht Pyrrol, NH_3 , CO_2 und Wasser: $C_6H_8(NH_4)_2O_8 = C_4H_4NH + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$.

Salze und Ester. Das Dikalium- und Diammoniumsalz krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ ist unlöslich. Diaethylester, Schmp. 158° . Tetracetyldiaethylester, Schmp. 177° (B. 21, R. 186). Ueber Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure s. Muconsäure S. 458.

4) **Alloschleimsäure** $C_6H_{10}O_8$, schmilzt bei $166-171^{\circ}$, ist optisch inactiv und leichter löslich als Schleimsäure, aus der sie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht und in die sie übergeht (vgl. Schleimsäure) (B. 24, 2136).

5) **Talochleimsäure** $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_4\text{CO}_2\text{H}$ ist in zwei raumisomeren Modificationen (S. 536, 537) bekannt: *d-Talochleimsäure* schmilzt gegen 158° unt. Zers. und entsteht durch Oxydation von *d-Talonsäure* (B. 24, 3625). *l-Talochleimsäure* wird durch Oxydation von β -Rhamnosecarbonsäure (S. 544) bereitet (B. 27, 384).

6) **Isozuckersäure** $\text{CO}_2\text{H}.\overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{HCO}_2\text{H}$, Schmp. 185° , $[\alpha]_D = +46,1^\circ$, entsteht aus HCl Glucosamin (S. 529) durch Oxydation mit Salpetersäure (B. 19, 1258). Die Isozuckersäure selbst und einige ihrer Derivate sind als Tetrahydrofurfuranabkömmlinge aufzufassen, wie dies die Constitutionsformel der Isozuckersäure zum Ausdruck bringt. Andere Abkömmlinge sind auf die Isozuckersäure + H_2O , also auf Tetraoxyadipinsäure zu beziehen und werden als Derivate der Norisozuckersäure bezeichnet, z. B. Norisozuckersäurediaethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 73° , geht im Exsiccator in Isozuckersäurediaethylester $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. 101° über. Diacetylisozuckersäureester, Schmp. 49° (B. 27, 118).

B. Pentaoxydicarbonsäuren.

Pentaoxymelinsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus der Glucosecarbonsäure (S. 544) durch Oxydation mit Salpetersäure. Das Lacton ist krystallinisch und schmilzt bei 143° (B. 19, 1917).

Carboxygalactonsäure $\text{CO}_2\text{H}[\text{CHOH}]_5\text{CO}_2\text{H}$ entsteht aus Galactosecarbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 171° unt. Zers. (B. 22, 523).

Kohlenhydrate¹⁾.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man eine Anzahl in der Natur weit verbreiteter Verbindungen, welche die natürlichen Zuckerarten und ihnen verwandte Körper umfassten, sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthielten und in denen das Verhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome dasselbe war wie im Wasser.

Die meisten Kohlenhydrate entstehen in den Pflanzen, aber auch im thierischen Organismus bilden sich Kohlenhydrate. Dem Pflanzenreich entstammende Kohlenhydrate finden die mannigfaltigste Verwendung.

Kohlenhydrate dienen zur Bereitung alkoholischer Getränke (S. 122). Zuckerarten, besonders der Rohrzucker bilden die Würze für zahllose Speisen. Die Stärke macht einen Hauptbestandtheil des Getreidemehls verschiedener Herkunft aus, aus dem das Brot, das wichtigste Nahrungsmittel, bereitet wird. Sie findet sich in den Hülsenfrüchten und Kartoffeln angehäuft. Die ihr verwandte Cellu-

1) Ausführlich sind die Kohlenhydrate in dem Artikel: „Kohlenhydrate“ in *Ladenburg's* Hdw. der Chemie, Bd. 6, S. 1—198 von B. Tollens behandelt. Dieser Artikel ist auch als Sonderwerk im Buchhandel erschienen.