

Ueber krystallisirte i-Mannose.

Von

C. Neuberg und P. Mayer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.
(Der Redaction zugegangen am 18. März 1903.)

Im Hinblick auf die in der voraufgehenden Mittheilung beschriebenen Thierversuche interessirte uns die Frage, ob die i-Mannose eine Racemverbindung oder ein Gemisch gleicher Mengen der optisch activen Componenten ist. Zu ihrer Entscheidung haben wir den bisher nur als Syrup bekannten, von Emil Fischer durch Reduction von i-Mannosesäurelacton¹⁾ gewonnenen Zucker krystallisirt dargestellt.

Zu diesem Zweck wurden gleiche Teile d- und l-Mannosephenylhydrazon in die doppelte Menge frisch destillirten Formaldehyds und die gleiche Quantität Alkohol von 96^o eingetragen; bei dreiviertelstündigem Erwärmen im Wasserbade erfolgt dabei gemäss den Angaben von Ruff und Ollendorff²⁾ für andere Hydrazone Spaltung. Zur Entfernung des gebildeten und theils ölig abgeschiedenen Formaldehydphenylhydrazons äthert man viermal aus und engt die wässrige Lösung unter mehrfachem Ersatz des verdampfenden Wassers durch Alkohol von 96^o im Vacuum ein. Die Weiterbehandlung des resultirenden Syrups geschah im Wesentlichen nach den Angaben, die A. van Ekenstein³⁾ für die Darstellung von krystallisirter d-Mannose gemacht hat.

Der im Vacuum unter P₂O₅ getrocknete Syrup wurde dann in der 10fachen Menge absoluten Methylalkohols gelöst und mit der Hälfte des Volumens wasserfreiem Aether ver-

1) E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 23, 381 (1890).

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 32, 3234 (1899).

3) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas, Bd. 14, 329 (1895) u. Bd. 15,

setzt. Nach 24 stündigem Stehen war die Anfangs trübe Flüssigkeit wieder klar geworden und wurde von einer syrupösen, an den Wandungen haftenden Ausscheidung abgessogen. Bei zweimonatlichem Verweilen in einem geschlossenen Gefäß hatten sich harte Krusten feiner, durchsichtiger, rhombischer Prismen, namentlich an den öfter mit einem Glasstab geriebenen Stellen abgesetzt; dieselben wurden abfiltrirt, mit etwas Methylalkohol gewaschen und im Vacuum über Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die hierbei undurchsichtig gewordenen Krystalle schmolzen bei 132 bis 133° (corr.).

Nach der Analyse sind sie frei von Wasser.

0.1601 g Substanz ergaben: 0.2339 g CO₂ u. 0.0966 g H₂O.

Gefunden: C = 39.90 % , H = 6.72 % .

Berechnet für C₆H₁₂O₆: C = 40.00 % , H = 6.67 % .

Die Ausbeute an krystallisirter i-Mannose betrug nur 21 % der Theorie, berechnet auf die angewandte Menge Hydrazon.

Die wässrige Lösung der Substanz ist optisch völlig inactiv; der Zucker löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, weniger in Aethylalkohol und im festen Zustand nur langsam in Holzgeist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wählten wir dieselben Bedingungen, wie van Ekenstein (l. c.) für d-Mannose, indem wir Zucker mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol von 90 % bei Zimmertemperatur schüttelten, fanden wir, dass bei 17° 100 Theile Alkohol 4.421 Theile i-Mannose lösen. Fast die gleiche Löslichkeit (4.2 %) gibt van Ekenstein für krystallisirte d-Mannose bei 17,5° an, sodass bei dem gleichen Schmelzpunkt der letzteren (132°) die inactive Mannose wahrscheinlich keine Racemkörper, sondern — unter unseren Versuchsbedingungen wenigstens — ein Gemisch der beiden Isomeren ist. Gleiches haben bekanntlich Emil Fischer und Beensch¹⁾ bereits für ein Derivat der i-Mannose, für das i-Methylmannosid, bei Temperaturen unter 15° constatirt.

¹⁾ Emil Fischer u. Beensch, Ber. 29, 2929 (1896).

Ein inniges Gemisch von d- und i-Mannose schmolz gleichfalls bei 132 bis 133°.

An der wässerigen Lösung der i-Mannose, die übrigens beim Verdunsten nicht von selbst wieder krystallisirt, ist uns der rein süsse Geschmack aufgefallen, während der von d-Mannose als zugleich bitter bezeichnet wird. Von vornherein war anzunehmen, dass diese Verschiedenheit durch eine grössere Reinheit unseres Zuckers bedingt sei, indem die Formaldehydspaltung des Mannosehydrazons nach Ruff und Ollendorff ein Arbeiten bei niedriger Temperatur gestattet, als das Sieden mit Wasser und Benzaldehyd. Bei höherer Temperatur entstehen aber bekanntlich leicht bitter schmeckende Producte aus den Zuckerarten.

Immerhin war im Hinblick auf die alte Angabe von Piutti über den verschiedenen Geschmack der stereoisomeren Asparagine an eine Beeinflussung des Geschmacks von i-Mannose durch die Gegenwart von l-Mannose zu denken. Doch ein Versuch mit d-Mannose lehrte uns, dass bei gleicher Behandlung auch dieser Zucker seinen bitteren Beigeschmack verliert.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir l-Mannose nicht krystallisirt erhalten, aber angesichts der Kostbarkeit des Materials den einen darauf gerichteten Versuch nicht wiederholt haben.

1) Compt. rend., Bd. 103, 134.