

5) Oxalisoamylisoamylin,  $C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2$ .

Die Base siedet bei  $261-262^\circ C.$  ( $B = 737 \text{ mm}$ ,  $t_B = 19^\circ C.$ ), besitzt bei  $14.9^\circ C.$  ein spezifisches Gewicht von  $0.9029$ , und ist in Wasser unlöslich. In den übrigen Eigenschaften gleicht sie den anderen oben beschriebenen Oxalinbasen.

Das Platindoppelsalz  $[C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2 \cdot HCl]PtCl_4$  ist in Wasser unlöslich, und aus siedendem Alkohol krystallisirt es in gelblichen sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; eine Analyse derselben ergab  $24.39 \text{ pCt. Platin}$ , anstatt  $24.4 \text{ pCt.}$

Ein aus dem chlorwasserstoffsäuren Oxalisoamylisoamylin und aus Zinkchlorid dargestelltes Doppelsalz schmilzt bei  $86-87^\circ C.$  und bildet undeutliche schneeweisse sehr hygroskopische Krystalle.

Das Oxalisoamylisoamylin kann, wiewohl es in Wasser sehr schwer löslich ist, mit einer dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung oxydirt werden. Es wird dabei ein weisser krystallinischer Körper erhalten, welcher leicht in voluminösen (viel Raum einnehmenden) Nadeln sublimirt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei  $180-181^\circ C.$  Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $C_2O_2N_2H_3C_5H_{11}$
C	58.81	58.31 pCt.
H	verloren	11.12 »

Wiewohl man etwas mehr Kohlenstoff erhalten hatte, als die obige Formel fordert, so unterliegt doch keinem Zweifel, dass der Körper das Amyloxamid ist.

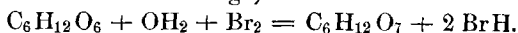
Uebrigens verhalten sich alle oben angeführten Oxaline gegen Gerbsäure, Pikrinsäure, Wolframsäure etc. ganz analog, wie die anderen von Wallach und nachher von einem von uns in den vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Oxalinbasen. —

Lemberg, Universitätslaboratorium, im Mai 1884.

### 319. H. Kiliani und S. Kleemann: Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton bezw. normale Capronsäure.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 29. Mai.)

Lässt man auf Dextrose in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken, so wird der Traubenzucker fast quantitativ oxydirt nach der Gleichung<sup>2)</sup>:



<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte XVII, 143.

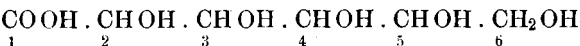
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 185.

Das Oxydationsprodukt, die Gluconsäure, ist eine einbasische Säure, welcher zuerst von Fittig<sup>1)</sup> die jetzt wohl allgemein angenommene Konstitutionsformel:



zugeschrieben wurde. Fittig ging bei Aufstellung dieser Formel hauptsächlich von der Annahme aus, dass die Dextrose der Aldehyd des Mannits sei, in welchem Falle die einbasische Gluconsäure allerdings obige Konstitution besitzen musste. Durch die Mittheilungen Scheibler's<sup>2)</sup> ist aber die wichtigste experimentelle Grundlage jener Annahme — nämlich die direkte Ueberführung der Dextrose in Mannit — zum mindesten zweifelhaft geworden, so dass wir jetzt als experimentelle Beweise für die Richtigkeit obiger Konstitutionsformel eigentlich nur die Umwandlung der Gluconsäure in Zuckersäure<sup>3)</sup> und die Reduktion der letzteren zu Adipinsäure<sup>4)</sup> anführen können.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswerth zu sein, einen neuen, möglichst direkten experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Fittig'schen Gluconsäureformel beizubringen oder doch wenigstens zu zeigen, dass die Gluconsäure und somit auch die Dextrose eine normale Kohlenstoffkette enthält. Zur Erreichung des letzteren Zweckes schien uns am geeignetsten die Reduktion der Gluconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure, wobei die Entstehung von normaler Capronsäure zu erwarten war. Da aber die zu den Versuchen verwendete Gluconsäure sich bereits theilweise in ein Anhydrid (wahrscheinlich  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ ) verwandelt hatte, wie die unten angeführten Thatsachen beweisen, so war vorauszusehen, dass bei der Reduktion auch normales Caprolacton entstehen würde. Letztere Substanz musste sich übrigens voraussichtlich auch aus der freien Gluconsäure bilden. Denn wenn Jodwasserstoffsäure auf einen Körper von der Formel:



einwirkt, so werden wahrscheinlich die mit den Kohlenstoffatomen 2, 3, 5, 6 verbundenen Sauerstoffatome leichter, d. h. eher hinweggenommen, als das mit dem 4. Kohlenstoffatom verbundene Sauerstoffatom und, wenn diese Annahme richtig ist, sind alle Bedingungen zur Bildung eines Lactons gegeben, welches seinerseits gegen kochende

<sup>1)</sup> Ueber die Konstitution der sog. Kohlenhydrate. Tübingen, 1871.

<sup>2)</sup> Zts. d. Ver. f. Rübenz.-Ind., 24, 328. — N. Zts. f. Rübenz.-Ind., 7, 216. Diese Berichte XVI, 3010.

<sup>3)</sup> Hoenig, Sitzb. d. Wien. Akad. 78. Bd., II. Abth., 707.

<sup>4)</sup> de la Motte, diese Berichte XII, 1572. — S. auch Ch. John Bell ibid. 1272 bezw. Bode, Ann. Chem. Pharm. 132, 95. — Marquardt, diese Berichte II, 385. — Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 165, 263.

Jodwasserstoffsäure sehr resistent ist. Das Experiment hat nun gezeigt, dass bei der Reduktion der Gluconsäure in der That höchstens Spuren von Capronsäure, dagegen beträchtliche Mengen von Caprolacton gebildet werden.

#### Darstellung der Gluconsäure.

Die Gluconsäure haben wir im Princip nach der Methode dargestellt, welche der Eine von uns vor mehreren Jahren mittheilte<sup>1)</sup>. Wiederholte Versuche haben jedoch zu mehrfachen Verbesserungen des Verfahrens geführt, so dass jetzt die folgende Art der Ausführung als die beste erscheint:

Eine kalte Lösung von 1 Th. Stärkezucker in 5 Th. Wasser wird mit 2 Th. Brom versetzt und unter häufigem Umschütteln bis zum völligen Verschwinden des flüssigen Broms stehen gelassen, was bei Anwendung von 100 g Stärkezucker regelmässig nach 30 bis 36 Stunden der Fall sein wird. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit unter beständigem Umrühren über freier Flamme, bis der Geruch nach Brom verschwunden ist und die Lösung eine helle goldgelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man auf ein bestimmtes (am besten auf das ursprüngliche) Volumen, bestimmt in einem abgemessenen Theile der Flüssigkeit den Bromgehalt derselben, berechnet hieraus, wieviel kohlen-saures Blei zur Neutralisation der gesammten Bromwasserstoffsäure nöthig ist, und fügt diese Quantität<sup>2)</sup> von Bleicarbonat in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen, kalten Flüssigkeit, welche hierauf in eine Schaalē gespült und über freiem Feuer bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens verdampft wird. Die erkaltete Flüssigkeit lässt man noch 24 Stunden im kalten Raume stehen, filtrirt sie dann von ausgeschiedenem Bromblei ab und wäscht letzteres mit möglichst wenig kaltem Wasser aus. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, mit aufgeschlämmtem Silberoxyd versetzt, bis das noch vorhandene Brom völlig ausgefällt ist, und abermals filtrirt. Nachdem die geringe Menge des gelösten Silbers und Bleis durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, kocht man die Lösung der freien Gluconsäure mit kohlen-saurem Kalk und reinigt das beim Erkalten der concentrirten Lösung sich ausscheidende Kalksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. 100 g gewöhnlicher Stärkezucker liefern nach obigem Verfahren circa 70 g rohes Kalksalz.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 182.

<sup>2)</sup> Wendet man mehr kohlen-saures Blei an als der vorhandenen Bromwasserstoffsäure entspricht, so krystallisirt selbst aus der stark concentrirten Lösung nur relativ wenig Bromblei aus, offenbar weil das letztere mit glucon-saurem Blei ein leicht lösliches Doppelsalz bildet.

Die Zusammensetzung des aus rein wässriger Lösung krystallisirten, über Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrockneten Kalksalzes wurde in Uebereinstimmung mit früheren Analysen <sup>1)</sup> der Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$  entsprechend gefunden:

1) 0.1811 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes lieferten 0.0238 g CaO.

2) 0.2643 g gaben 0.0345 g CaO.

CaO	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$	Gefunden	
		I.	II.
	13.02	13.14	13.05

Das reine Kalksalz wurde dann durch die äquivalente Menge Oxalsäure zersetzt, die filtrirte Lösung zur Syrupconsistenz verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei (wahr-scheinlich auch schon beim Kochen bezw. Eindampfen der wässrigen Lösung) verwandelt sich aber ein Theil der Gluconsäure in ein neutral reagirendes Anhydrid (Lacton). Geht man nämlich von einer genau abgewogenen Menge getrockneten gluconsauren Kalkes aus und titirt die wässrige Lösung des in obiger Weise erhaltenen, über Schwefelsäure getrockneten Rückstandes, welcher aus reiner Gluconsäure bestehen sollte, mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge, so verschwindet die saure Reaction der Flüssigkeit lange bevor die berechnete Menge von Kalihydrat verbraucht wurde. Lässt man dann weiter Kalilauge zufließen, so bleibt die Lösung noch einige Zeit neutral und wird erst dann alkalisch, wenn mehr als die berechnete Menge zugegefügt worden ist. Ein in dieser Weise durchgeführter Versuch, bei welchem das Verschwinden der sauren Reaction durch Tüpfelprobe mit em-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 184. — Die Angabe Herzfeld's (Ann. Chem. Pharm. 220, 344), dass der gluconsaure Kalk 1 Molekül Krystallwasser enthalte, ist nur richtig in Bezug auf das Salz, welches nach Herzfeld's Verfahren aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse dieses Salzes erhielt auch ich der Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$  entsprechende Zahlen:

CaO	Berechnet	Gefunden	
	12.50	12.61	12.58

Entschieden unrichtig ist dagegen die Behauptung Herzfeld's, dass die früher (l. c.) von mir mitgetheilte Elementaranalyse »ebensogut für die Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$  stimmt.«

Herzfeld hat auch noch in anderer Beziehung den Inhalt meiner früheren Mittheilung unrichtig wiedergegeben. So habe ich z. B. niemals die »Bromverbindung (der Dextrose) durch kohlensaure Salze der alkalischen Erden zersetzt«, sondern vielmehr den Nachweis geliefert, dass eine solche Bromverbindung bei der Darstellung der Gluconsäure überhaupt nicht entsteht. Ferner habe ich nirgends angegeben, dass die Alkalisalze der Gluconsäure amorph seien, da ich nie den Versuch machte, dieselbe in fester Form zu erhalten.

Kiliani.

pfndlichem Lackmuspapier ermittelt wurde, ergab das Resultat, dass nach 6 tägigem Stehen über Schwefelsäure ungefähr die Hälfte der Gluconsäure in das neutrale Anhydrid verwandelt war<sup>1)</sup>.

Reduktion der Gluconsäure bezw. ihres Anhydrids durch concentrirte Jodwasserstoffsäure.

1 Theil der über Schwefelsäure getrockneten Gluconsäure wurde mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127<sup>o</sup>) und  $\frac{2}{5}$  Theilen rothen Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit konnte man im Khler und am Hals des Kolbens das Auftreten von Oeltröpfchen beobachten, welche sich in der Jodwasserstoffsäure wieder auflösten, sobald sie in den wärmeren Theil des Kolbens zurckflossen. Nach 7 stndigem Kochen wurde die von freiem Jod stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich auch etwas braune, harzige Masse befand, in eine Retorte gebracht, mit frischem Phosphor versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das nicht ganz klare, von freiem Jod schwach gefärbte Destillat enthielt nur Spuren von freier Säure (wahrscheinlich Jodwasserstoffsäure). Dasselbe wurde durch schweflige Säure entfärbt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, mit Kochsalz übersättigt und dann mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren verblieb ein roth gefarbttes Oel<sup>2)</sup> von schwachem und pfeffermnzartigem Geruche, dessen kalt gesättigte, wässerige Lösung bei schwachem Erwärmen milchig getrübt, bei stärkerem Erhitzen aber wieder klar wurde. Auf Zusatz von festem, kohlensaurem Kalium zu der wässerigen Lösung schied sich das Oel sofort wieder auf der Oberfläche ab. Demnach war das Oel in der Hauptsache unzweifelhaft ein Lacton; allein es enthielt auch eine geringe Menge einer jodhaltigen Verbindung: Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber schied sich Jodsilber aus, bei dem Versuche, das mit Potasche getrocknete Oel zu destilliren, traten Joddampfe auf, und eine Jodbestimmung [ausgeführt nach Kekulé<sup>3)</sup>] ergab einen Gehalt von 2 pCt. Jod. Behufs Entfernung des Jods wurde nun das rohe Oel mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Als nach einstündigem Erhitzen der grösste Theil des Oeles aufgelöst und die Flüssigkeit völlig farblos geworden war, wurde dieselbe mit Wasserdampf destillirt. Das aus dem Destillate in oben beschriebener Weise isolirte Lacton war nun

1) Habermann (Ann. Chem. Pharm. 172, 15) beobachtete schon vor längerer Zeit in einem Preparate von reiner Gluconsäure, welche über ein Jahr lang syrups geblieben war, die Bildung von Krystallen und zog daraus den Schluss, dass die Gluconsäure, »wenngleich sehr schwer, doch krystallisirbar sei«. Ich halte es für wahrscheinlicher, dass jene Krystalle das reine Lacton der Gluconsäure waren.

Kiliani.

2) 29 g Gluconsäure lieferten 6 g rohes Oel.

3) Ann. Chem. Pharm. I. Suppl. 340.

jodfrei; nach dem Trocknen mit frisch geglühtem, kohlsaurem Kalium destillirte es bis auf einen sehr kleinen Rest constant bei 220° (corrigirt).

Die Analyse des bei 220° übergegangenen, farblosen Oeles, welches in einer Kältemischung nicht fest wurde, ergab folgende Resultate:

0.1239 g Substanz lieferten 0.285 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	62.73 pCt.
H	8.77	9.12 »

Aus dem Lacton wurde in bekannter Weise das Barytsalz der entsprechenden Oxycapronsäure dargestellt. Dasselbe hinterbleibt bei dem Verdunsten seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure als amorphe, gummiartige Masse, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und äusserst hygroskopisch ist, so dass sie nach kurzem Liegen an der Luft klebrig wird.

0.206 g des zuerst über Schwefelsäure und schliesslich bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0.1022 g  $CO_3Ba$ .

	Ber. für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.33	34.46 pCt.

Die angeführten Eigenschaften des bei der Reduktion der Gluconsäure entstandenen Lactons, namentlich aber sein hoher Siedepunkt zeigen auf das Bestimmteste, dass dasselbe identisch ist mit dem von Fittig und Hjelt<sup>1)</sup> beschriebenen normalen Caprolacton.

Wir haben schliesslich auch noch versucht, das Lacton in normale Capronsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g des rohen Oeles mit 20 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 2 g rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre 3 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre zeigte sich kein Druck. Die Jodwasserstoffsäure war fast farblos, auf derselben befand sich eine sehr kleine Schicht eines farblosen Oeles. Der gesammte Röhreninhalt wurde nun unter Zusatz von frischem Phosphor der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei anfangs in ziemlicher Menge Oeltröpfchen übergingen, welche sich theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils am Boden der Flasche ansammelten. Da das farblose Destillat auch etwas Jodwasserstoffsäure enthielt, wurde es nochmals mit Wasserdampf destillirt. Das so erhaltene zweite, völlig jodfreie Destillat wurde zuerst mit überschüssigem kohlsaurem Kalk und dann mit Aether geschüttelt, wodurch ein grosser Theil des Lactons wieder gewonnen wurde. Die mit Aether extrahirte, wässerige Lösung, welche die gesuchte Capronsäure als Kalksalz enthalten musste, wurde eingedampft bis zur Bildung einer Krystallhaut. Nach völligem Erkalten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 67.

der Flüssigkeit hatte sich das Kalksalz in glänzenden Blättchen ausgeschieden, deren Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0.0725 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° C. 0.0046 g Wasser.

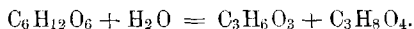
II. 0.068 g des bei 120° C. getrockneten Salzes lieferten 0.0142 g CaO.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O	6.25	6.34 pCt.
	Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
CaO	20.74	20.88 pCt.

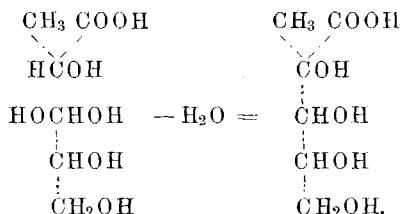
Das analysirte Salz ist also in der That identisch mit dem Kalksalze der normalen Capronsäure; unter den oben angeführten Bedingungen war jedoch nur ein sehr kleiner Antheil des Lactons in diese Säure umgewandelt worden, so dass wir auf eine weitere Untersuchung derselben verzichten mussten. Wir konnten nur noch constatiren, dass überschüssige Salzsäure aus der wässrigen Lösung des Kalksalzes sofort ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes Oel von dem charakteristischen Geruche der Capronsäure ausscheidet.

Jedenfalls ist aber durch die Untersuchung des Lactons und durch die Analyse des capronsauren Kalks der directe Beweis geliefert, dass die Gluconsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält. Das Gleiche gilt dann auch für die Dextrose<sup>1)</sup>, welche ja durch einen ganz glatt

<sup>1)</sup> Bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Dextrose entsteht bekanntlich neben anderen Produkten Saccharinsäure, welche keine normale Kohlenstoffkette besitzt (s. Liebig's Ann. 218, 373). Die Saccharinsäure ist aber jedenfalls nur ein secundäres Produkt jenes complicirten Processes. Nencki und Sieber (Journ. f. pr. Ch. [N. F.] 26, 5) vermuthen, dass die Dextrose durch die Einwirkung von ätzenden Alkalien bei Luftausschluss zunächst in Milchsäure und das Hydrat des Glycerinaldehyds gespalten wird:



Sollte es nun gelingen, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen bezw. unter den Reaktionsprodukten den Glycerinaldehyd (oder eventuell Glycerinsäure) aufzufinden, so wäre damit wohl auch die Bildung der Saccharinsäure erklärt, da diese als Condensationsprodukt jener beiden zuerst gebildeten Substanzen erscheint:



Allerdings habe ich (schon vor 1½ Jahren) unter den Produkten, welche bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Dextrose entstehen, vergeblich nach Saccharin und Glycerinsäure gesucht.

Kiliani.

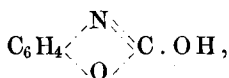
verlaufenden Oxydationsprocess fast quantitativ in jene Säure umgewandelt wird. Zugleich bildet die Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton aber auch eine wesentliche Stütze der eingangs erwähnten, von Fittig aufgestellten Constitutionsformel.

München, den 25. Mai 1884.

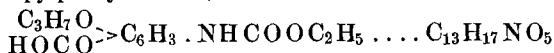
### 320. Oskar Widman: Ueber die Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf die Amidooxypropylbenzoësäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

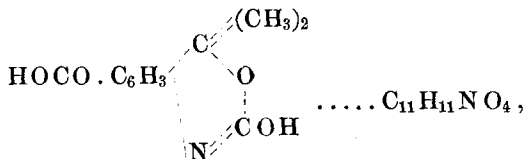
Wenn die Amidooxypropylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, entsteht, wie ich in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> gezeigt habe, eine Base, Methylcumazonsäure genannt. In voller Uebereinstimmung mit dieser Reaktion wird die mit der Methylcumazonsäure analoge Verbindung Aethenylamidophenol gebildet, wenn das Orthoamidophenol mit Essigsäureanhydrid behandelt wird<sup>2)</sup>. Nun hat Groenik<sup>3)</sup> schon 1875 das Orthoamidophenol mit Chlorameisensäureäther behandelt und dabei ein Oxyphenylurethan,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhalten, das bei der Destillation Alkohol abgibt und in eine Verbindung übergeht, die er zwar als »Oxycarbanil« auffasst, die aber, wie Kalckhoff<sup>4)</sup> neuerdings nachgewiesen hat, als ein Oxycarbamidophenol,



aufgefasst werden muss. Man könnte darum erwarten, durch die Behandlung der Amidooxypropylbenzoësäure mit Chlorameisensäureäther ein Oxypropylphenylurethan,



zu erhalten, das durch geeignete Behandlung dann in Oxycumazonsäure,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1524.

<sup>3)</sup> E. Grönvik, An Chlorkolsyreethers inverkau på Amidophenol, Helsingfors 1875.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVI, 1828.