

der Blausäure, die gleichzeitig Statt findet, hängt von einer tiefer gehenden Zersetzung ab; die Reaction verläuft auch nicht glatt.

Die Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen werden fortgesetzt und vorbehalten. Ich hoffe bald weiter über dieselben mittheilen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1885.

315. Heinrich Kiliani: Ueber Galactonsäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Erhitzen einer wässerigen Milchzuckerlösung mit Brom entsteht eine einbasische Säure, welche von ihren Entdeckern, Barth und Hlasiwetz, zuerst Isodiglycoläthylensäure, später aber Lactonsäure genannt wurde¹⁾. Diese letztere Bezeichnung wird nun seit den bahnbrechenden Untersuchungen Fittig's über die Lactone sehr häufig gebraucht für eine ganze Reihe von Verbindungen, zu welchen die erwähnte, zuerst aus dem Milchzucker gewonnene Säure durchaus nicht gehört, so dass es zweckmässig erscheinen dürfte, diese Substanz in Zukunft Galactonsäure zu nennen.

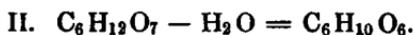
Die Zusammensetzung der freien Galactonsäure wird nach Barth und Hlasiwetz durch die Formel $C_6H_{10}O_6$, jene ihrer wasserfreien Salze durch die allgemeine Formel $C_6H_9O_6Me$ ausgedrückt. Die Richtigkeit dieser Angaben wurde meines Wissens bisher von keiner Seite bestritten, obgleich dieselben in hohem Grade auffallend erscheinen mussten.

Erhitzt man nämlich eine wässrige Milchzuckerlösung mit Brom, so wird nicht, wie die genannten Forscher annahmen, zuerst ein Bromadditionsproduct des Milchzuckers gebildet, dessen Brom bei Zusatz von Silberoxyd gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, sondern das Brom wirkt in bekannter Weise unter Zersetzung des Wassers oxydierend²⁾. Hierbei entsteht, sobald die ersten Antheile des Zuckers angegriffen wurden, Bromwasserstoffsäure; diese veranlasst alsbald die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 281; 122, 96; 155, 136.

²⁾ Nach Beendigung der Reaction kann man sämtliches Brom bis auf minimale Spuren durch Silbernitrat schon bei gewöhnlicher Temperatur ausfällen.

Spaltung der noch vorhandenen Hauptmenge des Milchzuckers in Dextrose und Galactose, und erst aus der letzteren wird dann durch den oxydirenden Einfluss des Broms die Galactonsäure erzeugt, ein Vorgang, welcher, die Richtigkeit der von Barth und Hlasiwetz gegebenen Formel vorausgesetzt, in zwei Phasen erfolgen müsste:



Für die durch Gleichung II ausgedrückte Wasserspaltung giebt es nun nach unseren heutigen Anschauungen nur eine einfache und leicht verständliche Erklärungsweise, d. i. die Annahme einer Lactonbildung; mit einer solchen war aber die von Barth und Hlasiwetz angenommene Zusammensetzung der wasserfreien, galactonsauren Salze ($C_6H_9O_8Me$) nicht in Einklang zu bringen; denn ein Lacton von der Formel $C_6H_{10}O_6$ musste Salze von der allgemeinen Formel $C_6H_{11}O_7Me$ liefern.

Aus diesen Gründen schien mir eine erneute Untersuchung der Galactonsäure dringend geboten und ich veranlasste Hrn. stud. Friedr. Seitz zur Ausführung einiger Versuche, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Darstellung der Galactonsäure.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich erwähnt, dass man die Galactonsäure auch durch Einwirkung von Brom auf Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur erhalten könne. Die dort angegebene Darstellungsmethode eignet sich jedoch nur zur Gewinnung kleiner Mengen der Säure; bei der Verarbeitung grösserer Quantitäten von Milchzucker liefert sie eine unbefriedigende Ausbeute, offenbar nur aus dem Grunde, weil die Spaltung des Zuckers in Dextrose und Galactose eine sehr unvollständige bleibt. Das zur Ausführung der nachstehenden Untersuchung nöthige Material wurde deshalb nach folgendem verbesserten Verfahren dargestellt.

Eine Lösung von 100 g Milchzucker in 400 g 5 procentiger Schwefelsäure wird 4 Stunden lang zum Kochen erhitzt, darauf durch Zusatz von Barythydrat von der Schwefelsäure befreit, filtrirt, sammt den Waschwässern bis auf ein Volumen von 300 ccm eingedampft, auf ca. 35° abgekühlt und dann mit 200 g Brom versetzt; letzteres wird unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbirt und bei fleissigem Umschütteln ist das flüssige Brom schon nach einer Stunde verschwunden. Alsdann entfernt man das gelöste Brom, sowie die gebildete Bromwasserstoffsäure genau wie bei der analogen Darstellung der Glucon-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2307.

säure¹⁾, kocht das bromfreie Säuregemisch anhaltend mit kohlensaurem Cadmium und concentrirt das Filtrat durch Eindampfen bis zur Bildung einer Krystallhaut. Die von der ersten Krystallisation abfiltrirte Lösung wird noch weiter eingedampft; sie liefert aber in der Regel erst nach mehrtägigem Stehen noch eine zweite Ausscheidung von galactonsaurem Cadmium. Man erhält so aus 100 g Milchzucker im Ganzen ca. 50 g jenes Salzes oder 70 pCt. der theoretischen Menge. Das durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Salz wird schliesslich behufs Gewinnung der freien Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Galactonsäure und ihrer Salze.

Dampft man die wässrige Lösung der Galactonsäure direct auf dem Wasserbade ein, so krystallisirt der verbleibende Syrup nur sehr schwer, manchmal auch gar nicht. Lässt man dagegen die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich die Säure aus der concentrirten Flüssigkeit sehr leicht in Form von kleinen Nadelchen ab, welche nach vollständigem Trocknen im Vacuum die Formel $C_6H_{12}O_7$ besitzen:

0.2251 g Substanz gaben 0.3058 g Kohlensäure und 0.1279 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{12}O_7$	Gefunden
C	36.73	37.05 pCt.
H	6.12	6.30 »

Bei ca. 4stündigem Erhitzen auf 95—100° verliert die vorher im Vacuum getrocknete Säure glatt ein Molekül Wasser:

0.3042 g verloren 0.0268 g oder 8.81 pCt. Wasser ber. 9.18 pCt.

Dabei verwandelt sie sich in einen schwach gelblich gefärbten Syrup, welcher beim Erkalten nicht mehr krystallisirt, sondern zu einer amorphen, gummiartigen Masse erstarrt, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_{10}O_6$ entspricht:

0.3843 g lieferten 0.5741 g Kohlensäure und 0.2023 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden
C	40.45	40.72 pCt.
H	5.62	5.85 »

Das entweichende Wasser darf jedoch nicht als Krystallwasser aufgefasst werden, wie dies von Barth und Hlasiwetz geschehen ist; denn die Substanz verliert mit dem Austritte des Wassers zugleich den Charakter einer Säure. Während nämlich bei der Titration der

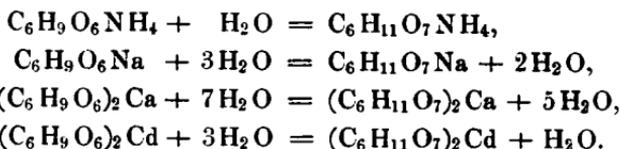
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1298.

im Vacuum getrockneten Krystallmasse mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge die saure Reaction erst dann verschwindet, wenn annähernd die berechnete Menge Alkali zugesetzt wurde, zeigt der nach dem Erhitzen verbleibende amorphe Rückstand nur mehr eine ganz schwach saure Reaction, welche durch eine minimale Menge von Alkali aufgehoben werden kann. So wurden z. B. bei einem quantitativen Versuche zur völligen Neutralisation des in kaltem Wasser gelösten Rückstandes nur ca. 5 pCt. der (nach dem Verhältnisse $C_6H_{10}O_6 : KOH$) berechneten Menge $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge verbraucht,

Sonach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die von Barth und Hlasiwetz analysirte Verbindung von der Formel $C_6H_{10}O_6$ nicht die freie Galactonsäure, sondern deren Lacton war, und dass der ersteren die Formel $C_6H_{12}O_7$ zugeschrieben werden muss. Ihre Bildung erfolgt ebenso wie die der Gluconsäure einfach nach der Gleichung:



Mit den eben angeführten Resultaten stehen nun die Angaben jener Forscher über die Zusammensetzung der galactonsauren Salze nur in scheinbarem Widerspruche. Sie fanden nämlich in allen Salzen ohne Ausnahme Krystallwasser, bemerkten aber selbst, dass dessen genaue Bestimmung kaum möglich sei, weil die Salze sich noch vor völliger Abgabe des Wassers zersetzen. Diese Beobachtung erklärt sich in einfachster Weise, wenn man die von Barth und Hlasiwetz angenommenen Formeln durch die jetzt als richtig zu betrachtenden ersetzt:



Bezüglich der einzelnen Salze ist noch Folgendes zu bemerken:

Das Ammonsalz soll nach Barth und Hlasiwetz bei 120° , allerdings unter Gelbfärbung, 1 Molekül Wasser verlieren. Wir beobachteten dagegen, dass die Verbindung sich schon bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 106° intensiv gelb färbt und dass dabei nicht nur Wasser, sondern auch Ammoniak entweicht, dass also sofort eine tiefere Zersetzung eintritt.

Die Angabe von Barth und Hlasiwetz, dass das Kalksalz bei 100° 4 Moleküle Wasser verliert, können wir bestätigen¹⁾. Das letzte Molekül Krystallwasser entweicht bei 120° ; dabei färbt sich aber das Salz schon stark gelb, so dass die von den genannten Autoren mit-

¹⁾ Diese Berichte XIV. 651.

getheilte Analyse eines auf 140° erhitzten Salzes von der angeblichen Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca$ keinesfalls mit unzersetzter Substanz ausgeführt werden konnte.

Das galactonsaure Cadmium verliert nach unseren Versuchen sein Krystallwasser überhaupt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung.

Schliesslich wurde das gerade zur Verfügung stehende Material noch benutzt, um zu constatiren, dass die Galactonsäure ebenso wie die Gluconsäure durch concentrirte Jodwasserstoffsäure in normales Caprolacton verwandelt wird.

München, den 5. Juni 1885.

316. Heinrich Kiliani: Ueber Trioxyadipinsäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die früheren, sehr dürftigen Angaben¹⁾ über die Eigenschaften der Trioxyadipinsäure, welche bei der Oxydation des Metasaccharins durch Salpetersäure entsteht, können jetzt durch folgende weitere Mittheilung ergänzt werden.

Zunächst wurde die Darstellung der Säure vereinfacht bezw. verbessert. Man erwärmt am zweckmässigsten 1 Theil Metasaccharin mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 auf 50°, verdampft nach beendigter Oxydation die Flüssigkeit auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und lässt dieselbe dann circa 24 Stunden im kalten Raume stehen. Die hierbei sich ausscheidende Krystallmasse, ein Gemenge von Trioxyadipinsäure und Oxalsäure, wird mittelst poröser Thonplatten von dem anhaftenden Syrup befreit und in Wasser gelöst. Fällt man hierauf durch Zusatz von kohlen-saurem Kalk bezw. Kalkwasser die Oxalsäure möglichst genau aus, so krystallisirt aus dem — entsprechend concentrirten — Filtrate völlig reine Trioxyadipinsäure aus.

Nach gütiger Mittheilung des Herrn Professor R. Haushofer, dem ich auch die untenstehenden krystallographischen Notizen über die Salze verdanke, bildet die Trioxyadipinsäure kleine, rechteckige

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 644.