

## Mittheilungen.

### 105. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium.

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu einer unter gleicher Ueberschrift vor einigen Jahren (diese Berichte XIV, 1760) veröffentlichten Mittheilung erlauben wir uns, noch einige nachträglich gemachte Beobachtungen hinzuzufügen<sup>1)</sup>. Als Oxydationsproducte des Mannits durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung unter den in der citirten Mittheilung angegebenen Bedingungen hatten wir Ameisensäure, Oxalsäure, etwas Weinsäure und einen die Fehling'sche Lösung leicht reducirenden Körper erhalten, den wir damals für einen Zucker anzusehen geneigt waren. Wir erwähnten dort, dass nach der Ausfällung der Oxalsäure und Weinsäure mit essigsauerm Calcium das eingedampfte Filtrat auf Zusatz von basisch essigsauerm Blei nur eine schwache Trübung gegeben habe. Wahrscheinlich war bei jenem Versuch die Flüssigkeit zu weit eingedampft worden; denn bei späteren Oxydationen erhielten wir durch dieses Reagens regelmässig einen ansehnlichen, flockigen, weissen Niederschlag. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff freigemachte Säure verhielt sich der von Gorup-Besanez entdeckten Mannitsäure ähnlich; jedoch zeigte das daraus bereitete Calciumsalz bei verschiedenen Versuchen keine constante Zusammensetzung, und da die geringe Menge der erhaltenen Säure zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, müssen wir es dahingestellt sein lassen, ob es wirklich Mannitsäure oder vielleicht eine kleine Menge der unten beschriebenen Säure war.

Aus dem Filtrate wurde das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt; beim Eindampfen der filtrirten Lösung entwickelte sich ein durchdringender Geruch nach Trimethylensulfid, und zugleich schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der jedoch zu einer Analyse nicht ausreichte. Die Beobachtung deutet darauf hin, dass bei der Oxydation neben der nachgewiesenen Ameisensäure auch etwas von ihrem Aldehyd entstanden war. Bei weiterem Eindampfen wurde die Flüssigkeit gelblich und syrupförmig und verhielt sich in ihren Reactionen gegen die Salze schwerer Metalle u. s. w. genau wie eine Glykoselösung. Allein sie zeigte keine Einwirkung auf das polarisirte Licht und war durch Hefe nicht zur Gährung zu bringen.

<sup>1)</sup> Bereits veröffentlicht in Fr. Iwig's Inauguraldissert., Würzburg 1884.

Zur Trennung des vermeintlichen Zuckers von dem in der Lösung befindlichen essigsauren Alkali wurde mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gefällt. Es entstand ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das Filtrat vom Schwefelblei reagirte sauer; es war also das Bleisalz einer Säure gefällt worden. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Calcium bis zur neutralen Reaction digerirt. Beim Eindampfen wurde die vorher neutrale Lösung abermals sauer und musste noch einige Male mit Calciumcarbonat behandelt werden, bis sie neutrale Reaction behielt. In Alkohol zeigte sich das Calciumsalz unlöslich. Daher wurde die bis zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann mehrmals mit Alkohol unter schwachem Erwärmen ausgezogen. Es blieb ein syrupförmiger Körper zurück, welcher nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure analysirt wurde. Die Analyse führte zur Formel des erythritsauren Calciums<sup>1)</sup>; der in Alkohol gelöste Antheil war nichts anderes als eine kleine Menge des nämlichen Salzes.

Zum Vergleich wurde Erythritsäure aus Erythrit nach der Methode von Lamparter (Ann. 134, 260) durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt und in allen Eigenschaften mit der Säure aus Mannit übereinstimmend gefunden. Sie war ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, reducirt Fehling'sche und Knapp'sche Lösung. Die freie Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich nur langsam schwärzt. Wenn man aber ein Salz derselben mit salpetersaurem Silber versetzt, so findet sofort eine starke Reduction unter Abscheidung von metallischem Silber statt. Auch die Säure aus Erythrit wird beim Digeriren mit kohlen-sauren Salzen nur langsam bleibend neutralisirt. Es lässt sich danach vermuthen, dass zuerst nur ein Theil der Verbindung als Säurehydrat, ein anderer als Lakton vorhanden ist, welch' letzterer erst bei längerem Erhitzen in wässriger Lösung mit den Carbonaten in Salze übergeht. Bei der Analyse der Calciumsalze wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0.4178 g Kalksalz aus Mannit (exsiccator-trocken) verloren bei 100° 0.0433 g, d. i. 10.4 pCt. Wasser, und hinterliessen beim Ab-

<sup>1)</sup> Eine Säure von ähnlichen Eigenschaften hat Renard (Ann. chim. phys. [5] 17, 319) bei der Elektrolyse einer Lösung von Mannit in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Nach der Analyse ihres Calciumsalzes legt er ihr die Formel  $C_6H_8O_8$  bei. Seine Vermuthung, dass die Säure der Halbaldehyd der Zuckersäure sein könne, stimmt aber mit dieser Zusammensetzung nicht überein; denn der letzteren Verbindung muss entweder die Formel  $C_6H_{10}O_7$  oder (nach Analogie der Glyoxylsäure) die um  $H_2O$  reichere Formel  $C_6H_{12}O_8$  zukommen.

rauchen mit Schwefelsäure 0.1567 g Calciumsulfat, d. i. 11.0 pCt. Calcium.

II. 0.3816 g desselben Salzes lieferten bei der Verbrennung 0.1759 g Wasser, d. i. 5.1 pCt. Wasserstoff, und 0.3873 g Kohlensäure, d. i. 27.7 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.4290 g lufttrockenes Kalksalz aus Erythrit nahmen bei 95° 0.0460 g ab, d. i. 10.7 pCt., und hinterliessen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1762 g Calciumsulfat, d. i. 12.1 pCt. Calcium.

IV. 0.3642 g desselben Salzes gaben bei der Verbrennung 0.3783 g Kohlensäure, d. i. 28.3 pCt. Kohlenstoff, und 0.1600 g Wasser, d. i. 4.9 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Ca . . .	11.6	11.0	—	12.1	—
C . . . .	27.7	—	27.7	—	28.3
H. . . .	5.2	—	5.1	—	4.9
$\text{H}_2\text{O}$ . .	10.4	10.4	—	10.7	—

Das bisher noch nicht analysirte neutrale erythritsaure Calcium hat demnach in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; über Schwefelsäure verliert es sein Wasser nur äusserst langsam und unvollständig, schnell bei 100°. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenig oder gar nicht in Alkohol.

Der oben erwähnte, in wasserhaltigem Alkohol gelöste Antheil des mit Calciumcarbonat behandelten Reactionsproductes aus Mannit lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2572 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1182 g Calciumsulfat, d. i. 13.5 pCt. Calcium, während sich für wasserfreies, erythritsaures Salz 12.9 pCt. Calcium berechnen. Dieser Antheil war also kein Zucker, sondern bestand der Hauptsache nach ebenfalls aus erythritsaurem Kalk.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das bis jetzt noch nicht beschriebene neutrale Baryumsalz der Erythritsäure (aus Erythrit) dargestellt; man erhält es leicht durch Digeriren der Erythritsäure mit Wasser und Baryumcarbonat. Es ist nach der Formel  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt.

I. 0.6520 g lufttrockenes Baryumsalz verloren bei 100° 0.0490 g, d. i. 7.5 pCt. Wasser; für  $2\text{H}_2\text{O}$  berechnen sich 8.1 pCt.; der Trocken-

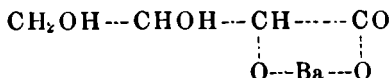
rückstand lieferte 0.3538 g Baryumsulfat, d. i. 34.5 pCt. Baryum (berechnet 33.7 pCt. Baryum) im wasserfreien Salz.

II. 0.5112 g luftrockenes Salz gaben 0.3661 g CO<sub>2</sub>, d. i. 22.2 pCt. C und 0.1610 g H<sub>2</sub>O, d. i. 3.5 pCt. H; berechnet 21.7 pCt. C und 4.0 pCt. H.

Bis jetzt waren nur basische Salze der Erythritsäure bekannt, welche man leicht beim Vermischen der freien Säure oder neutraler Salze mit Basen erhält. Das basische Baryumsalz stellten wir aus der freien Säure sowohl mit wässriger als mit alkoholischer Baryumhydroxydlösung dar; es ist in beiden Fällen ein voluminöser Niederschlag und besitzt im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung BaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Es wird erst bei 130° wasserfrei<sup>1)</sup>, was darauf hindeutet, dass das wasserhaltige Salz nach der Formel



das wasserfreie etwa nach der Formel



zusammengesetzt ist. Die Gluconsäure und Lactonsäure bilden bekanntlich ähnliche Salze.

I. 0.0629 g Baryumsalz aus Mannit (bei 130° getrocknet) gaben 0.0545 g Baryumsulfat, d. i. 50.9 pCt. Ba.

II. 0.3686 g desselben Salzes gaben 0.2314 g CO<sub>2</sub>, d. i. 17.1 pCt. C und 0.0785 g H<sub>2</sub>O, d. i. 2.4 pCt. H.

III. 0.1903 g luftrockenes Baryumsalz aus Mannit (mit alkoholischer Barytlösung bereitet) verloren bei 130° 0.0235 g, d. i. 12.3 pCt. Wasser; der Rückstand lieferte 0.1440 g BaSO<sub>4</sub>, d. i. 50.8 pCt. Ba.

IV. 0.3699 g luftrockenes Salz aus Erythrit gaben bei der Verbrennung 0.2188 g CO<sub>2</sub>, d. i. 16.1 pCt. C, 0.0859 g H<sub>2</sub>O, d. i. 2.6 pCt. H, und der Rückstand 0.2800 g BaSO<sub>4</sub>, d. i. 44.5 pCt. Ba.

	Berechnet für BaC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden			Berechnet für BaC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub> O	Gefunden IV.
		I.	II.	III.		
Ba . . .	50.6	50.9	—	50.8	44.6	44.5
C . . . .	17.7	—	17.1	—	15.6	16.1
H . . . .	2.2	—	2.4	—	3.3	2.6
	Berechnet für 2H <sub>2</sub> O					
H <sub>2</sub> O . .	11.7	—	—	12.3		

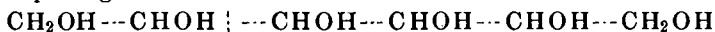
<sup>1)</sup> Für das bei 100° getrocknete Salz fand Lamparter die Zusammensetzung BaC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O.

Das basische Calciumsalz ist in lufttrockenem Zustande ebenfalls wasserhaltig. Bei 120° getrocknet ist es wasserfrei und nach der Formel  $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_5$  zusammengesetzt. Es entsteht beim Vermischen des neutralen Calciumsalzes mit Kalkwasser als flockiger Niederschlag.

0.0224 g bei 120° getrocknetes Salz (aus Mannit) gaben 0.0178 g  $\text{CaSO}_4$ , d. i. 23.4 pCt. Ca; berechnet 23.0 pCt.

Durch Kohlensäure wird es in neutrales Salz und kohlensauren Kalk zersetzt.

Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den in unserer früheren Mittheilung angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure. Die Spaltung des Mannitmoleküles findet sonach an der in der Formel



bezeichneten Stelle statt. Der eine Theil wird zu Oxalsäure, der andere zu Erythritsäure oxydirt. Letztere selbst aber unterliegt zum grössten Theil der weiteren Oxydation zu Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure etc., da die erhaltene Menge der Erythritsäure im Verhältniss zum angewandten Mannit immer eine sehr kleine war.

Ein in saurer Lösung mit der nämlichen Menge von übermangansaurem Kalium unter Zufügung von Schwefelsäure vorgenommener Oxydationsversuch ergab Kohlensäure, Ameisensäure und Erythritsäure als Oxydationsproducte.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, noch eine Bemerkung über die Zusammensetzung der Erythritsäure hier anzufügen. Bei Betrachtung der oben mitgetheilten Analysen erythritsaurer Salze und zwar nicht allein der aus Mannit, sondern auch der aus Erythrit dargestellten fällt auf, dass der gefundene Wasserstoffgehalt fast immer etwas hinter dem theoretischen zurückbleibt. Dasselbe ist aber auch bei den von Lamparter a. a. O. mitgetheilten zwei Analysen des basisch-erythritsaurer Baryums (den einzigen bisher bekannt gewordenen Analysen der Erythritsäure, bezw. ihrer Salze) der Fall.

Der Mindergehalt an Wasserstoff führte uns für die Säure aus Mannit zunächst zu der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Formel  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ , und wegen des starken Reduktionsvermögens glaubten wir die Aldehydsäure  $\text{OCH} \cdots \text{CHOH} \cdots \text{CHOH} \cdots \text{COOH}$ , d. h. also den Halbaldehyd der Weinsäure unter den Händen zu haben. Da von Analysen der syrupförmigen Säure und ihrer unkrystallinischen Salze eine sichere Entscheidung über die Zusammensetzungsdifferenz von  $\text{H}_2$  nicht zu erwarten war, so suchten wir auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

Der Versuch, die vermeintliche Aldehydsäure durch Behandlung mit Silberoxyd in Weinsäure überzuführen, misslang; sie wurde dadurch vollständig oxydirt.

Dann versuchten wir, die Aldehydsäure durch Kochen mit Kalkwasser in Weinsäure und Erythritsäure zu verwandeln, analog der Umwandlung der Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glycolsäure durch das genannte Reagens. Dabei entstand zwar ein Niederschlag, der sich aber in Essigsäure leicht und vollständig auflöste, daher kein weinsaurer Kalk sein konnte. Es war der basisch erythritsaure Kalk, dessen Analyse oben mitgetheilt ist. Kalkmilch gab kein anderes Resultat.

Erst durch letzteren Versuch wurden wir zu der Vermuthung geführt, dass unsere Säure aus Mannit mit Erythritsäure identisch sein könne, was der directe Vergleich auch bestätigte. Hierbei aber sind uns Zweifel darüber gekommen, ob denn die Erythritsäure in der That die ihr von ihren Entdeckern Lamparter und Sell Ib. 1865, 507 zugeschriebene Zusammensetzung  $C_4H_6O_5$  besitzt, oder ob sie vielleicht mit der oben erwähnten Aldehydsäure  $C_4H_6O_5$  identisch ist, oder doch reichliche Mengen davon enthält. Für letztere Annahme spricht ausser den Resultaten der Verbrennungen auch der Umstand, dass die Erythritsäure nicht krystallisirt. Zwar giebt Sell an, dass seine Erythritsäure theilweise krystallisirt sei; Analysen derselben hat er aber nicht veröffentlicht, sagt sogar ausdrücklich, dass die reine Säure bei der Analyse keine übereinstimmenden Zahlen geliefert habe. Endlich macht das starke Reductionsvermögen der Erythritsäure, womit man unseren Beobachtungen nach alle qualitativen sogenannten Zuckerreactionen (Gährung selbstverständlich ausgenommen) hervorbringen kann, wahrscheinlich, dass sie eine Aldehydsäure ist, oder solche doch enthält. Wenigstens sollen den neueren Angaben zufolge der Gluconsäure und Lactonsäure, welche man unter Zugrundelegung der bisherigen Formel als die nächsten Verwandten der Erythritsäure betrachten muss, ein solches Reductionsvermögen nicht besitzen <sup>1)</sup>.

Würzburg, Februar 1886.

<sup>1)</sup> Vergl. Kiliani, diese Berichte XIV, 2529.