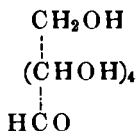


### 163. Heinrich Kiliani: Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose.

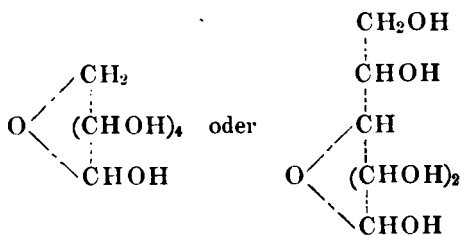
(Eingegangen am 25. März.)

Trotz der überaus zahlreichen Reactionen, welche gerade mit der Dextrose als der am leichtesten zugänglichen Zuckerart von der Formel  $C_6H_{12}O_6$  durchgeführt wurden, ist die Constitution dieses Kohlenhydrates immer noch nicht völlig sicher festgestellt. Die Majorität der Fachgenossen dürfte allerdings die von Baeyer<sup>1)</sup> und Fittig<sup>2)</sup> aufgestellte Formel



als die richtige ansehen, wonach die Dextrose als Aldehyd des Mannits aufzufassen wäre; denn diese Formel erklärt am besten und einfachsten das Verhalten des Zuckers zu Oxydationsmitteln, die Bildung der Gluconsäure<sup>3)</sup> und Zuckersäure. Dagegen hat V. Meyer<sup>4)</sup> darauf hingewiesen, dass die Dextrose die für Aldehyde charakteristische Reaction mit fuchsinschwefliger Säure nicht giebt, und er zieht hieraus den Schluss, dass man dieselbe als Ketonalkohol zu betrachten habe, welcher unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln in Gluconsäure verwandelt wird, in ähnlicher Weise wie Acetylcarbinol in Milchsäure und Benzoylcarbinol in Mandelsäure<sup>5)</sup>.

Gewissermaassen vermittelnd zwischen diesen beiden Auffassungen steht die von Tollens<sup>6)</sup> ausgesprochene Ansicht, dass der Dextrose die Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 66.

<sup>2)</sup> Ueber die Constitution der sog. Kohlenhydrate. Tübingen 1871.

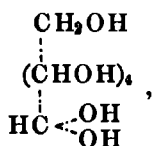
<sup>3)</sup> Kiliani und Kleemann, diese Berichte XVII, 1296.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 2343.

<sup>5)</sup> Zincke und Breuer, diese Berichte XIII, 635. Ann. Chem. Pharm. 216, 303.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVI, 923.

zukomme; hiernach, wie auf Grund der Baeyer-Fittig'schen Formel, wäre dieselbe ein Anhydrid des siebensäurigen Alkohols,



aber mit dem Unterschiede, dass die beiden an der Anhydridbildung beteiligten Hydroxyle nach Baeyer-Fittig an demselben, nach Tollens dagegen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sich befunden haben. Ein Anhydrid, wie es Tollens annimmt, wird natürlich nicht auf fuchsinschweflige Säure reagiren, gegen Oxydationsmittel aber sich ganz so verhalten wie der Aldehyd jenes Alkohols, so dass also die Auffassung von Tollens in der That dem Gesamtverhalten des Traubenzuckers am besten Rechnung tragen würde. Allerdings wird durch die Annahme einer solchen Anhydridbildung die Frage nach der Constitution dieses Kohlenhydrates sehr complicirt, denn von dem oben erwähnten Alkohol kann man nicht weniger als fünf derartige, unter sich verschiedene Anhydride ableiten.

Will man nun jene Frage experimentell beantworten, so wird es am zweckmässigsten sein, dieselbe in drei Unterfragen zu zergliedern, welche lauten:

1. Ist die Dextrose ein Ketonalkohol oder ein Anhydrid des mehrfach erwähnten siebensäurigen Alkohols ( $\omega$ -Dioxy-pentoxyhexans)? Wenn letzteres der Fall sein sollte:

2. Ist der Anhydridsauerstoff nur mit einem oder mit mehreren Kohlenstoffatomen verbunden, d. h. ist der Zucker ein Aldehyd oder nicht? Und sollte auch hier die letztere Eventualität sich als die richtige erweisen?

3. Welche Kohlenstoffatome sind durch jenen Sauerstoff mit einander verbunden?

Vorläufig habe ich mir die Beantwortung der ersten Frage zur Aufgabe gemacht und glaube dieses Ziel erreichen zu können durch die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose. Ist letztere nämlich ein Ketonalkohol, so wird sie durch Anlagerung von Blausäure in eine Verbindung verwandelt werden, welche keine normale Kohlenstoffkette mehr enthält, während jedes hier in Frage kommende Anhydrid des  $\omega$ -Dioxy-pentoxyhexans unter gleichen Bedingungen eine Verbindung mit normaler Kohlenstoffkette liefern wird. Im Folgenden erlaube ich mir, über den ersten Theil dieser Untersuchung, die Ueber-

führung der Dextrose in Hexaoxyheptylsäure bzw. deren Lacton, Bericht zu erstatten<sup>1)</sup>).

Je 100 g krystallisirter, wasserfreier Dextrose<sup>2)</sup> wurden mit 30 g Wasser versetzt und in einer mit Patentverschluss versehenen Flasche zunächst im kochenden Wasserbade erhitzt, bis ein ganz homogener Syrup entstanden war. Nach völligem Erkalten fügte ich die äquivalente Menge einer ca. 60procentigen Blausäure hinzu, schüttelte gut um und liess die Mischung in der luftdicht verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur stehen. In den ersten Tagen sammelte sich trotz fleissigen Umschüttelns immer wieder eine kleine, farblose Schicht (wahrscheinlich absolute Blausäure) auf der Oberfläche. Nach 4 Tagen fand ich am Boden eine schwache Krystallkruste, die sich jedoch nicht weiter vermehrte, also wohl aus Dextrosehydrat bestand. Nach ca. 8 Tagen hörte die Schichtenbildung auf, der Inhalt der Flasche färbte sich gelb und hierauf unter ausserordentlich lebhafter Wärmeentwicklung und starker Contraction intensiv dunkelroth, zeigte aber dann noch deutlichen Blausäuregeruch, der erst nach weiterer 24stündiger Digestion bei 35° verschwunden war. Nun bemerkt man entschiedenen Ammoniakgeruch, der Syrup giebt mit Eisenoxydoxydulsalz, Kalilauge und Salzsäure keine Spur einer Berlinerblaureaction, entwickelt aber mit Kalilauge allein schon in der Kälte reichlich Ammoniak; die Dextrose muss also durch die wässrige Blausäure sofort in das Ammonialsalz einer Hexaoxyheptylsäure verwandelt worden sein:



Genau die gleichen Erscheinungen sind zu beobachten, wenn man das obige Gemenge direct bei 35° digerirt, sie folgen nur in viel kürzerer Zeit auf einander. In beiden Fällen bedingt aber die im Momente der Hauptreaction eintretende starke Erwärmung einen beträchtlichen Substanzverlust in Folge von Verharzung, weshalb es am zweckmässigsten ist, die Mischung nur so lange bei 35° zu digeriren, bis gerade die Gelb- bzw. Rothfärbung beginnt, dann die Flasche sofort in kaltes Wasser zu stellen und erst nach Vollendung der Hauptreaction nochmals auf 35° zu erwärmen bis zum völligen Verschwinden des Blausäuregeruches. Bei dieser letzteren Operation findet übrigens auch Sauerstoffabsorption statt, wenigstens bemerkt man beim Oeffnen der Flasche regelmässig eine Druckverminderung.

<sup>1)</sup> Gleichzeitig hat Hr. Dr. Schunck im hiesigen Laboratorium die Beantwortung der Frage 2 übernommen, indem er die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dextrose (und Lävulose) zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung macht.

<sup>2)</sup> Hrn. Dr. A. Behr in Chicago bin ich für die gütige Uebersendung einer grösseren Quantität dieses Präparates zu grossem Danke verpflichtet.

Nach beendigter Reaction verdünnte ich den Syrup stark mit Wasser, fügte die der angewandten Blausäure äquivalente Menge von Baryhydrat hinzu und dampfte auf dem Wasserbade ein bis zum gänzlichen Verschwinden des Ammoniakgeruches. Hierauf wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, das Filtrat fast bis zur Syrupsconsistenz verdampft, mit dem 10fachen Volumen 92procentigen Alkohols vermischt und kräftig umgeschüttelt. Hierdurch wird ein fast schwarz gefärbtes Harz gefällt, das sich beim Schütteln zusammenballt und an den Wänden festlegt. Nach völliger Klärung wurde die roth gefärbte Lösung abgossen und die Hauptmenge des Alkohols durch Destillation entfernt. Aus der concentrirten Flüssigkeit setzen sich dann im Verlaufe von einigen Tagen harte Krystallkrusten ab, deren Mutterlauge nach abermaligem Eindampfen und Ausschütteln oder noch besser Auskochen mit Alkohol noch erhebliche Mengen derselben Substanz liefert. Diese wird behufs weiterer Reinigung in heissem Wasser gelöst, die Lösung stark concentrirt, unter beständigem Umrühren erkalten gelassen, die ausgeschiedene Krystallmasse auf einem Saugtrichter gesammelt und auf diesem durch Beträpfeln mit Alkohol von der Mutterlauge befreit. Die reine Substanz reagirt neutral, sie löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und gar nicht in Aether; sie erweicht allmählich zwischen 145 und 148°; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_7H_{12}O_7$ .

0.2057 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3045 g Kohlensäure und 0.1112 g Wasser.

|   | Ber. für $C_7H_{12}O_7$ | Gefunden   |
|---|-------------------------|------------|
| C | 40.38                   | 40.35 pCt. |
| H | 5.77                    | 5.98 „     |

Die Substanz ist linksdrehend; ich fand  $[\alpha]_D = -55.3^\circ$  bei einer Lösung, für welche  $p = 0.4721$ ,  $(p + q) = 13.9602$ ,  $d = 1.0144$ ,  $t = 17.5^\circ C$ .,  $l = 1$  dm und  $\alpha = -1.9^\circ$  war.

Die reine Verbindung dürfte in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit den Saccharinen an die Seite zu stellen sein. Bei langsamer Krystallisation erhält man sehr leicht grosse, wohlausgebildete und stark glänzende Krystalle, bezüglich deren Formen ich Hrn. Prof. Haushofer nachstehende Mittheilung verdanke:

Krystallsystem rhombisch:

$$a : b : c = 0.3797 : 1 : 0.8847.$$

Farblose Krystalle der Combination:

$$\infty P \cdot \infty \check{P} \infty \cdot \check{P} \infty \cdot \frac{1}{2} \check{P} \infty .$$

(p)      (b)      q      (n)

Entweder prismatisch nach der Verticalaxe (Fig. 1), sehr oft aber auch tafelförmig durch Vorwalten eines Flächenpaares von q, in

diesem Falle durch unvollzählige Flächenentwicklung gewöhnlich von monoklinem Habitus (Fig. 2).

Fig. 1.

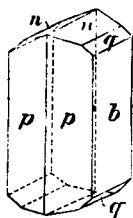
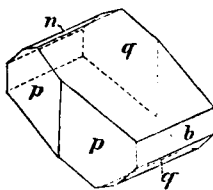


Fig. 2.



|         | Gemessen  | Berechnet  |
|---------|-----------|------------|
| p : p = | *138° 25' | — — (vorn) |
| b : q = | *131 30   | — —        |
| n : b = | 114 0     | 113° 52'   |
| n : n = | 131 41    | 132 16     |
| q : q = | 97 5      | 97 0       |
| p : n = | 97 54     | 98 16      |
| q : p = | 103 33    | 103 37     |

Beim Kochen der Substanz mit Metalloxyden oder Carbonaten entstehen leicht Salze, deren Zusammensetzung beweist, dass jener Körper das Lacton einer Hexaoxyheptylsäure (Dextrosecarbonsäure) ist. Ich konnte jedoch bisher keines von diesen Salzen zum Krystallisiren bringen und beschränke mich deshalb darauf, die Analyse des gummiartigen Kalksalzes mitzuthemen.

0.1498 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten unter ausserordentlich starkem Aufblähen 0.0174 g Calciumoxyd.

| Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$ |       | Gefunden   |
|-------------------------------|-------|------------|
| CaO                           | 11.43 | 11.61 pCt. |

Durch kochende, concentrirte Jodwasserstoffsäure wird das krystallisirte Lacton sehr leicht in ein Heptolacton verwandelt, welches jedoch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre nur Spuren einer Heptylsäure, wohl aber grosse Mengen von Kohlenwasserstoffen liefert. Dieser letztere Umstand, welchen Kehler und Tollens<sup>1)</sup> bei der Reduction der Lävulinsäure, und ich selbst bei der Reduction des normalen Caprolactons<sup>2)</sup> sowie bei derjenigen des  $\alpha$ -Methylcaprolactons<sup>3)</sup> als secundären beobachteten, ist also hier der überwiegende. In Folge dessen sehe ich mich genöthigt, behufs Lösung

1) Ann. Chem. Pharm. 206, 248.

2) Kiliani und Klöemann, l. c.

3) Diese Berichte XVIII, 3071.

des zweiten Theiles meiner Aufgabe: Ermittlung der Constitution der gewonnenen Hexaoxyheptylsäure — das zum Vergleiche nöthige normale Heptolacton auf synthetischem Wege darzustellen, womit ich eben beschäftigt bin. Ausserdem habe ich auch die Oxydation des krystallisirten Lactons in Angriff genommen und hoffe darüber bald weitere Mittheilung folgen lassen zu können<sup>1)</sup>.

München, den 23. März 1886.

#### 164. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Krokonsäure und Leukonsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

In unserer früheren Mittheilung über Krokonsäure und Leukonsäure<sup>2)</sup> erwähnten wir der Thatsache, dass die Krokonsäure sich mit Anilin, in ähnlicher Weise wie die aromatischen Chinone, zu stark gefärbten Aniliden vereinigt.

Wir haben inzwischen diese Körper näher untersucht und ausserdem die Reaction des Phenylhydrazins sowie der Orthodiamine auf diese Säure eingehender studirt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Krokonsäure mit Anilin, oder mischt man ziemlich concentrirte wässrige Lösungen von salzsaurem Anilin und krokonsaurem Kali, so scheiden sich hellgelbe Blättchen aus, welche nichts anderes sind als das Anilinsalz der Krokonsäure.

Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und aus seinen Lösungen lässt sich die Krokonsäure durch Chlorbaryum oder Silbernitrat in Form ihres Baryum- oder Silbersalzes unverändert abcheiden.

Wir haben die in dem lufttrocknen Salz vorhandene Krokonsäure durch Wägen des erhaltenen Silberkrokonsalzes bestimmt und gelangten so zu der Formel  $C_5H_2O_5(C_6H_7N)_2$ .

<sup>1)</sup> Die oben mitgetheilten Erfahrungen bezüglich der Krystallisationsfähigkeit des Lactons der Dextrosecarbonsäure veranlassten mich, auch die Reindarstellung des Lactons der Lävulosecarbonsäure nochmals zu versuchen und ich habe jetzt in der That auch die letztere Verbindung im krystallisirten Zustande erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 293.