

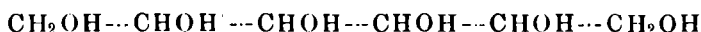
kaum Schwierigkeiten, wenn man annimmt, dass das Oxydationsmittel das α -Kohlenstoffatom angreift, wodurch die Abspaltung des Endkohlenstoffatoms unter gleichzeitiger Bildung des Py-1-Chinolyaldehyds ermöglicht wird. Hierdurch lässt sich dann zugleich die schon früher beobachtete Thatsache erklären, dass die Reaction verhältnismässig wenig Oxydationsmittel erfordert.

Diese Arbeit wird fortgesetzt.

196. F. W. Dafert: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium.

(Eingegangen am 14. April.)

Fr. Iwig und O. Hecht veröffentlichten vor Kurzem¹⁾ unter der obenstehenden Ueberschrift eine Abhandlung, deren Gegenstand auch von mir seit längerer Zeit bearbeitet wird²⁾. Sie fassen das Ergebniss ihrer Versuche in den Worten zusammen: »Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den in unserer früheren Mittheilung³⁾ angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure. Die Spaltung des Mannitmoleküls 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 u. s. w., da die erhaltene Menge der Erythritsäure im Verhältniss zum angewandten Mannit immer eine sehr kleine war.« Die Erythritsäure ist das Product, welches sie früher als Zucker anzusehen geneigt waren⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 468.

²⁾ Diese Berichte XVII, 227, und Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Ind. d. deutschen Reiches 1884, S. 574 ff.

³⁾ Dieselbe ist enthalten in diesen Berichten XIV, 1760. Dafert.

⁴⁾ Sie schrieben dort (S. 1764): » . . . es dürfte sonach kaum zweifelhaft sein, dass bei der Oxydation des Mannits ein Zucker (Glycose, Mannitose?) gebildet wird . . . «

Dies steht im scheinbaren Widerspruch mit meinen Untersuchungen, die ergeben haben, dass der erste Körper, der bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure, mit Platinmohr und mit übermangansaurem Kalium (in wässriger Lösung) gebildet wird, die Eigenschaften des Fruchtzuckers zeigt. Da die genannten Verfasser meiner Versuche keine Erwähnung thun, fällt mir die Aufgabe zu, die Verschiedenheit unserer Anschauungen aufzuklären.

Die letztere rührt hauptsächlich daher, dass Fr. Iwig und O. Hecht nicht unter den von mir angegebenen Umständen arbeiteten. Sie haben das Mengenverhältniss zwischen dem übermangansauren Kalium und dem Mannit anders gewählt als ich. Sie liessen 1 L 4 procentige Mannitlösung und 3 L 4 procentige Kaliumpermanganatlösung auf einander einwirken, während ich 20 L 2 procentige Mannitlösung, beziehungsweise 30 L einer 1 procentigen Lösung des Oxydationsmittels anwandte¹⁾. Diese Mengen sind von mir benutzt worden, weil mich quantitative Bestimmungen²⁾ belehrt haben, dass bei Vermehrung der einen oder der anderen Substanz, bei grösserer oder geringerer Verdünnung u. s. f. eine Minderausbeute an reducirender Substanz erzielt wird. Da es in erster Linie auf die Abscheidung dieses »zuckerartigen« Stoffes ankam, habe ich auch den für meinen Zweck lästigen und — wie sich gezeigt hatte³⁾ — zum mindesten überflüssigen Zusatz von Soda oder dergl. vermieden. Trotzdem bezweifle ich nicht, dass auch Fr. Iwig und O. Hecht zuerst etwas Lävulose in Händen hatten. Die Menge derselben war nur geringer als bei mir⁴⁾ und ihre Isolirung, wenn auch nicht unausführbar, so doch weit schwieriger als in meinem Falle.

Völlig unmöglich erscheint mir der Nachweis oder gar die Abscheidung des Fruchtzuckers u. s. w. durch das Verfahren, dessen sich die genannten Autoren bedienen. Sie haben bei dem Studium der Oxydationsproducte des Mannits einen Theil derselben und zwar gerade die »zuckerartigen« Körper zerstört. Dies geht aus der Beschreibung ihrer Manipulationen deutlich hervor. Wenn man eine $\frac{1}{4}$ —1 procentige Fruchtzuckerlösung, die dazu noch erhebliche Mengen von

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit seien hier zwei störende Druckfehler in meiner zweiten oben angeführten Arbeit verbessert: Es heisst natürlich (vgl. S. 577, Zeile 15 v. o.) S. 578, Z. 3 v. o. nicht (40 g Mannit), sondern (400 g Mannit). Ebenso lese man Z. 21 v. o. 300 statt 30.

²⁾ Ebenda S. 577.

³⁾ Ebenda S. 576.

⁴⁾ Einen ungefähren Anhaltspunkt geben die ebenda S. 577 und 581 angeführten Zahlen.

organischen Substanzen¹⁾, Soda und dergl. enthält, zuerst mit Essigsäure ansäuert, dann mit essigsaurem Kalk fällt, hierauf eindampft und mit basisch essigsaurem Blei versetzt. den Ueberschuss des letzteren mit Schwefelwasserstoff niederschlägt, das Filtrat neuerlich einengt und endlich mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gemeinschaftlich operirt. wird man am Ende vergebens nach dem Fruchtzucker suchen.

Weiters sprechen die Angaben Fr. Iwig's und O. Hecht's dafür, dass sie nicht bloß die Lävulose, sondern auch noch verschiedene andere Körper (die theils Zersetzungsproducte der bei der Oxydation entstandenen Substanzen, theils solche selbst gewesen sein mögen) durch die angewandte Behandlungsweise verändert oder gänzlich zerstört haben. So erklärt sich der durchdringende Geruch beim Abdampfen der Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten und die Neigung der schliesslich entstandenen Säure, beim Neutralisiren immer wieder sauer zu werden, ganz ungezwungen²⁾.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet bezeugt Fr. Iwig's und O. Hecht's interessanter Fund nur, dass man Erythritsäure aus Mannit erhalten kann, nicht aber, dass sie ein Oxydationsproduct dieses Körpers ist. Einwurfsfreiere Versuche müssten die letztere Ansicht erst begründen. Dasselbe gilt von der (auch oben angeführten) »Spaltungstheorie«, die mir mangels quantitativer Versuche völlig unbewiesen scheint.

Ich hoffe, in Bälde auf diese sowie auf andere damit zusammenhängende Fragen zurückkommen zu können, glaube jedoch schon jetzt den Beweis geführt zu haben, dass die Versuche von Fr. Iwig und O. Hecht und meine eigenen nicht vergleichbar sind, weil wir unter verschiedenen Bedingungen und nach anderen Verfahren gearbeitet haben.

Bonn a./Rh., im April 1886.

¹⁾ Vgl. O. Hecht und Fr. Iwig in diesen Berichten XIV, 1764, dann bei mir a. d. zweiten d. a. O. S. 578, 580, 581 und 598 ff.

²⁾ Bezüglich der ersten dieser Beobachtungen, sowie in Betreff anderer hierher gehöriger Dinge sei auf meine ausführliche, oben angeführte und wiederholt citirte Arbeit verwiesen.