

#### 400. Heinrich Kiliani: Ueber normale Pentoxypimelinsäure beziehungsweise deren Lacton.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir über die der Lactonbildung zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten, soweit Monohydroxysäuren in Frage kommen, durch die Arbeiten Erlenmeyer's<sup>1)</sup> und Fittig's<sup>2)</sup> genügenden Aufschluss besitzen, sind unsere Kenntnisse bezüglich der Lactonbildung bei hydroxylreichen Säuren der Fettreihe noch äusserst dürftige. In dieser Beziehung möchte ich zunächst darauf hinweisen, dass bis jetzt durchaus kein unanfechtbarer Beweis dafür geliefert wurde, dass in den hierher gehörigen, unzweifelhaft lactonartigen Verbindungen wie z. B. den Saccharinen der Lactonring ebenfalls gerade vier Kohlenstoffatome umfasst, wenn auch die Richtigkeit einer solchen Annahme sehr wahrscheinlich gemacht wird durch die von mir vielfach beobachtete Thatsache, dass solche Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoff regelmässig zu den entsprechenden einfachen Lactonen mit viergliedrigem Kohlenstoffring reducirt werden. In zweiter Linie wäre ferner festzustellen, welcher Zusammenhang bei den einbasischen Polyhydroxysäuren zwischen Constitution und Lactonbildung besteht. Die Befähigung zu letzterer ist unzweifelhaft constatirt bei den Saccharinsäuren<sup>3)</sup>, der Gluconsäure<sup>4)</sup>, der Dextrose- und Lävulosecarbonsäure, während die Galactonsäure<sup>5)</sup> erst unter aussergewöhnlichen Bedingungen in ein lactonartiges Anhydrid verwandelt werden kann. Vor allem müsste in dieser Hinsicht auch die Erythritsäure untersucht werden. In noch weit höherem Grade aber als bei den einbasischen Säuren empfinden wir den Mangel jeglicher Gesetzmässigkeit bei den zweibasischen Polyhydroxysäuren. So ist z. B. die Lactonbildung sicher nachgewiesen bei der Saccharonsäure<sup>6)</sup>, andererseits aber ebenso sicher negirt bei der Trioxyadipinsäure<sup>7)</sup> und der Isozuckersäure<sup>8)</sup>. Da ich nun nicht daran zweifle, dass auch bei derartigen Verbindungen die Lactonbildung gewissen Regeln unterworfen ist, halte ich es für angezeigt, eine möglichst grosse An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 303.

<sup>2)</sup> Siehe insbesondere Ann. Chem. Pharm. 208, 111.

<sup>3)</sup> Scheibler, Diese Berichte XIII, 2212. — Cuisinier, *Moniteur scientifique* 1882, 521. — Kiliani, Diese Berichte XVI, 2625.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1296.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 1553.

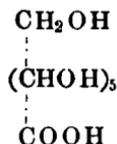
<sup>6)</sup> Diese Berichte XV, 2958.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVIII, 644.

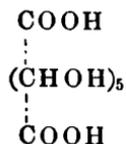
<sup>8)</sup> Tiemann und Haarmann, Diese Berichte XIX, 1257.

zahl von Polyhydroxysäuren bekannter Constitution in jener Richtung zu untersuchen, bemerke aber ausdrücklich, dass es mich nur freuen würde, wenn auch von anderer Seite Beiträge zur Beantwortung der oben angedeuteten Fragen geliefert würden.

Von diesen Gesichtspunkten aus schien mir die Oxydation der Dextrosecarbonsäure ein besonderes Interesse zu bieten. Nachdem bewiesen worden war, dass diese Verbindung als normale Hexaoxyheptylsäure



anzusprechen ist<sup>1)</sup>, durfte man hoffen, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf dieselbe zu der normalen Pentoxypimelinsäure



zu gelangen, um deren Verhalten bezüglich der Lactonbildung studiren zu können.

Digerirt man das reine Lacton der Dextrosecarbonsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Wasserbade bei 40°, so beginnt nach 3—4 Stunden eine lebhaft Gasentwicklung, welche allmählig schwächer wird und nach 24 Stunden beendigt erscheint. Behufs Isolirung der gesuchten Pentoxypimelinsäure verdünnt man das aus je 10 g Lacton erhaltene Säuregemisch mit 1/2 L heissen Wassers, fügt überschüssigen kohlen-sauren Kalk hinzu, erhitzt 1/4 Stunde zum Kochen und filtrirt die inzwischen hellgelb oder auch hellroth gewordene Lösung kochend heiss ab. Das Filtrat bedeckt sich beim Erkalten sofort mit einer krystallinischen Haut und scheidet bei 12stündigem Stehen eine erhebliche Menge eines gelb oder hell ziegelroth gefärbten Kalksalzes ab. Dasselbe wird von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser getrennt, die Mutterlauge concentrirt und die beim Erkalten entstehende zweite Krystallisation ebenfalls isolirt. Die letzte Mutterlauge giebt mit Alkohol einen starken, gelblichen Niederschlag, welchen man mit Alkohol auswäscht bis zur völligen Entfernung des salpetersauren Kalkes und hierauf wieder in viel Wasser löst. Diese Lösung liefert noch eine weitere Quantität desselben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1128.

krystallinischen Kalksalzes, welches in seinem ganzen Aussehen und Verhalten ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem zuckersauren Kalk besitzt. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form structurloser Kügelchen, beim Erhitzen mit Wasser löst es sich wohl zum Theil auf, die Hauptmenge ballt sich aber sofort zusammen, erweicht dann und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, spröden Masse. Da demnach ein Umkrystallisiren der rohen Substanz unmöglich erschien, wurde dieselbe im fein pulverisirten Zustande mit der äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt und die Mischung einige Stunden unter häufigem Umschütteln im Wasserbade digerirt. Durch Verdampfen der abfiltrirten sauren Lösung erhielt ich einen roth gefärbten Syrup, welcher für sich allein keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Als ich denselben aber mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols vermischte und dann über Schwefelsäure stehen liess, begannen sich alsbald völlig farblose, aus feinen, kurzen Nadeln zusammengesetzte Wäzchen abzuscheiden, welche durch Anrühren mit wenig 92 procentigem Alkohol, rasches Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol von dem anhaftenden Syrup völlig befreit werden konnten. Die reinen Krystalle schmelzen bei  $143^{\circ}$ , sie lösen sich äusserst leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether; aus syrupdicker, wässriger Lösung scheiden sie sich in Form langer, strahlenförmig gruppirter, schmaler Prismen ab. Durch die Analyse wird die Verbindung als Lacton,  $C_7H_{10}O_8$ , der Pentoxypimelinsäure,  $C_7H_{12}O_9$ , charakterisirt:

I. 0.2477 g der aus Alkohol krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3441 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.

II. 0.2024 g der aus Wasser krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.2825 g Kohlensäure und 0.0887 g Wasser.

Ber. f. $C_7H_{10}O_8$	Gefunden	
	I.	II.
C 37.83	37.87	38.04 pCt.
H 4.50	4.76	4.84 »

Die aus Wasser krystallisirte Verbindung verliert, nachdem sie lufttrocken geworden, beim Stehen über Schwefelsäure nur ca. 0.5 pCt., also offenbar hygroskopisches Wasser.

Demnach verhält sich das Lacton der Dextrosecarbonsäure gegen Salpetersäure genau wie das Saccharin, d. h. es wird lediglich das Radical  $CH_2OH$  in Carboxyl verwandelt, wobei der Lactonring keine Veränderung erleidet. Während aber das Oxydationsproduct des Saccharins, das Saccharon, diesen Ring auch dann noch beibehält,

wenn der Wasserstoff des Carboxyls durch Metall ersetzt wird <sup>1)</sup>, nimmt das Lacton der Pentoxypimelinsäure unter denselben Bedingungen sofort auch Wasser auf und verwandelt sich in das entsprechende saure Salz. Titriert man nämlich die frisch bereitete wässrige Lösung des reinen Lactons mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkali, so tritt die neutrale Reaction erst dann ein, wenn auf ein Molekül  $C_7H_{10}O_8$  ca. 1.5 Moleküle KOH verbraucht worden sind, und die so erhaltene Lösung wird beim Stehen lassen wie auch beim Erwärmen rasch wieder sauer. Es ist mir ferner nicht gelungen, Salze der allgemeinen Formel  $C_7H_9O_8Me$  zu isoliren.

Löst man das reine Lacton in überschüssigem Ammoniak und lässt die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man das neutrale Ammonsalz in Form eines farblosen Syrups. Die concentrirte wässrige Lösung desselben giebt mit Chlorcalcium einen weissen, flockigen Niederschlag, leicht löslich in überschüssigem Ammonsalz wie im Ueberschusse des Chlorcalciums; mit Chlorbaryum desgleichen ebenfalls leicht löslich im Ammonsalze, aber schwer löslich in Chlorbaryum; mit Silbernitrat weissen, käsigen Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen mit letzterem leicht schmelzbar, zuerst unter Gelbfärbung, dann unter Ausscheidung von metallischem Silber; mit Bleiacetat ebenfalls weissen Niederschlag, leicht löslich im Ammonsalze, kaum löslich im angewendeten Reagens; mit Cadmiumnitrat desgleichen, sehr leicht löslich im Ammonsalze wie im Ueberschusse des Cadmiumsalzes; mit Zinksulfat keinen Niederschlag.

Das saure Kaliumsalz der Pentoxypimelinsäure krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung in weissen Würzchen.

Kocht man die stark verdünnte wässrige Lösung des reinen Lactons anhaltend mit Baryum-, Calcium- oder Bleicarbonat und filtrirt kochend heiss, so scheidet sich beim Erkalten das betreffende neutrale Salz in Form rein weisser Krusten aus, welche aus mikroskopischen Kügelchen zusammengesetzt sind. Die Salze des Baryums und Calciums enthalten Krystallwasser, welches zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig aber erst bei höherer Temperatur und nicht ohne partielle Zersetzung des Salzes entweicht.

Baryumsalz,  $C_8H_{10}O_9Ba \cdot 3H_2O$ . 0.2801 g lufttrockenes Salz ergaben 0.1285 g kohlensaures Baryum entspr. 31.88 pCt. Baryum. Berechnet 31.93 pCt. Baryum.

Calciumsalz,  $C_7H_{10}O_9Ca \cdot 4H_2O$ . 0.3202 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0515 g Calciumoxyd oder 16.08 pCt. Ber. 16.00 pCt. CaO.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 364.

Bei dem Versuche, das Lacton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu normaler Pimelinsäure zu reduciren, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche mich zu einem eingehenderen Studium dieser Reaction veranlassen, worüber ich später Bericht erstatten werde.

München, den 5. Juli 1886.

#### 401. Emil Fischer: Ueber Isoglucosamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

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

Das Phenylglucosazon, welches aus Phenylhydrazin und Dextrose oder Lävulose entsteht, wird durch Reductionsmittel, wie früher schon erwähnt<sup>1)</sup>, leicht in basische Producte verwandelt. Bei der näheren Untersuchung dieses Vorganges ist es mir gelungen, eine gut charakterisirte Base zu gewinnen, welche nach der Analyse der Salze die Formel  $C_6H_{13}NO_5$  hat, also isomer ist mit dem von Ledderhose entdeckten Glucosamin und deshalb als Isoglucosamin bezeichnet werden mag.

Dieselbe entsteht in reichlicher Menge bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak. Ihre Bildung kann demnach ausgedrückt werden durch die Gleichung:



Für die Untersuchung dieser Base waren grössere Mengen von Phenylglucosazon erforderlich. Das Letztere wurde früher durch Erwärmen von 1 Theil Dextrose mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Theilen essigsaurem Natron und 20 Theilen Wasser gewonnen. Dieses Mengenverhältniss ist recht vortheilhaft, wenn es sich um den Nachweis der Dextrose handelt, aber weniger günstig für die Darstellung des Phenylglucosazons, weil der grössere Theil des ziemlich theuren Phenylhydrazins dabei unverändert bleibt. Es schien deshalb angezeigt, die Menge der Base zu verringern. Da ferner die Lävulose mit dem Hydrazin leichter in Reaction tritt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII. 579.