

## Stearinsäure.

0.1 g gaben bei zweistündiger Oxydation 0.2628 CO<sub>2</sub>; berechnet 0.2789 CO<sub>2</sub>.

Dass die zwischen der Essigsäure und Stearinsäure liegenden Fettsäuren gleichfalls oxydirt werden, zeigt das qualitative Experiment.

## Phtalsäure.

0.3 g gaben nach 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Oxydation 0.644 CO<sub>2</sub>; berechnet 0.704 CO<sub>2</sub>; es werden also auch Körper der aromatischen Reihe so gut wie vollständig zersetzt.

### 558. Franz Volpert: Ein Beitrag zur Kenntniss der Gluconsäuren.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. October von Hrn. Alexander Herzfeld.)

Nachdem die Identität der Dextronsäure aus Dextrin und der Maltonsäure aus Maltose mit der Gluconsäure aus Glucose nachgewiesen wurde, bleiben von Isomeren der Gluconsäure noch die Lactonsäure aus Latose, die Arabonsäure aus Arabinose, die Glycogensäure aus Glycogen, die Mannitsäure aus Mannit und endlich die Paragluconsäure, welche von Hoenig<sup>1)</sup> durch Behandlung von gewöhnlicher Gluconsäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht erhalten worden ist. Von den genannten Säuren zeigen die Lactonsäure, Arabonsäure und Mannitsäure prägnante Unterschiede gegenüber der gewöhnlichen Gluconsäure, die Glycogensäure ist derselben nach der Bearbeitung von Chittenden<sup>2)</sup> so ähnlich, dass man füglich die Identität beider Säuren annehmen kann.

Die Paragluconsäure von Hoenig giebt krystallisirte Ammon- und Kalisalze, welche von der gewöhnlichen Gluconsäure nicht erhalten worden sind, während die Salze der alkalischen Erden im Gegensatz zu denen der letzteren Säure nur im amorphen Zustande gewonnen wurden.

Auf Veranlassung des Hr. Dr. Herzfeld habe ich mich damit beschäftigt, die Gluconsäure etwas näher zu untersuchen und insbesondere ihre Beziehungen zur Paragluconsäure festzustellen. Es lag

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie I, 49.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 206.

ursprünglich in meiner Absicht, zu diesem Behufe die Paragluconsäure mittelst Jodwasserstoff zu reduciren, wie dies mit der Gluconsäure seinerzeit von Kiliani und Kleemann<sup>1)</sup> geschehen ist; der unerwartete Verlauf, welchen meine Arbeit nahm, hat mich jedoch veranlasst, von diesem Vorhaben abzustehen. Ich gebe hier nur ganz kurz die Resultate meiner Versuche wieder und verweise bezüglich der näheren Daten auf eine demnächst in der Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs zu veröffentliche ausführliche Publication.

Zunächst habe ich die Acetylverbindung des Gluconsäureäthylesters vom Chlorcalciumäthylester aus mit Acetylchlorid dargestellt. Die in kaltem Wasser unlösliche, in heissem schwer lösliche Verbindung wurde zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums mit heissem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser krystallisirt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und stellt weisse, gut ausgebildete Krystallbüschel dar, deren Schmelzpunkt bei 103.5° liegt. Da in der Verbindung fünf Acetylgruppen gefunden wurden, ist es ganz unzweifelhaft, dass die Gluconsäure in der That fünf durch Säureradicale ersetzbare Hydroxylgruppen enthält, wie schon Fittig angenommen hatte. Zur Acetylbestimmung schlug ich das Schützenberger'sche Verfahren der Zersetzung mit Schwefelsäure ein und arbeitete dabei unter den von Herzfeld<sup>2)</sup> näher angegebenen Bedingungen, indem ich  $\frac{1}{2}$ -normale Schwefelsäure benutzte. Es ist mir ferner gelungen krystallisirbare Alkalisalze der Gluconsäure zu erhalten, indem ich dieselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren liess. Dargestellt wurde bis jetzt das Ammonium- und Kaliumsalz. Das Ammonsalz wurde in Form von Blättchen, das Kaliumsalz in Nadeln erhalten. Beide Salze krystallisiren sehr schön. Ferner stellte ich das Amid vom Aethylester aus dar und gewann es gleichfalls in gut krystallisirter Form.

Behufs Darstellung der Paragluconsäure verfuhr ich genau nach der von Hoenig gegebenen Vorschrift, und gelang es in der That danach das Ammonsalz der Säure leicht krystallisirt zu erhalten. Verdächtig schien jedoch seine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammonsalz der gewöhnlichen Gluconsäure. Gleichgültig ob ich die Salpetersäure längere oder kürzere Zeit einwirken liess, immer erhielt ich ein Ammonsalz von demselben äusseren Habitus. Ich stellte nun sowohl nach Hoenig's Vorschrift als auch aus dem erhaltenen Ammonsalz die Kalk- und Barytsalze der Paragluconsäure dar. Die zuerst erhaltenen Salze sind nur scheinbar amorph, unter dem Mikroskop konnten bereits deutliche Krystalle erkannt werden. Beim Umkrystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1298.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 220, 217.

siren wurden gut krystallisirte Körper erhalten. Das Kalksalz unterscheidet sich in keiner Weise vom gewöhnlichen gluconsauren Kalk und enthält (aus verdünntem Alkohol) wie dieser 1 Molekül Krystallwasser, das Baryumsalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser wie der gluconsaure Baryt und stellt rhomboïdale Blättchen dar, welche dem gluconsauren Baryt zum Verwecheln ähneln. Schliesslich stellte ich noch die Acetylverbindung der Paragluconsäure dar, indem ich dabei in genau derselben Weise verfuhr wie bei der Gluconsäure.

Da der erhaltene Pentaacetylgluconsäureaethylester genau denselben Schmelzpunkt (103.5) zeigte, wie die bestimmte Gluconsäureverbindung, auch in den übrigen Eigenschaften völlig identisch damit ist, so halte ich die Schlussfolgerung für gerechtfertigt, dass die Paragluconsäure nicht existirt und dass Hoenig seinerzeit gewöhnliches gluconsaures Ammonium vor sich gehabt hat. Augenscheinlich hat derselbe damals, als die Darstellung der Gluconsäure<sup>1)</sup> noch Schwierigkeiten verursachte, mit geringen Mengen Material arbeiten müssen und deshalb die Krystallisationsfähigkeit der Kalk- und Barytsalze übersehen. Von vornherein musste freilich eine derartige Umlagerung unter dem Einfluss einer kalten Salpetersäure 1.3 in der Gruppe dieser gesättigten Säuren unwahrscheinlich erscheinen.

Ich bin damit beschäftigt, die Gluconsäure weiter zu untersuchen, und habe dieselbe zunächst von neuem oxydirt.

Berlin, im October 1886.

### 559. K. Krekeler: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Ketone.

(Eingegangen am 13. October.)

Wie ich schon früher (diese Ber. XIX, 674), mittheilte, werden Ketone der aromatischen und der Thiophenreihe mit conc. Schwefelsäure so gespalten, dass Fettsäuren einerseits, aromatische oder Thiophensulfosäuren andererseits entstehen, so erhält man z. B. aus Aethylthiénylketon nach der Gleichung:



Propionsäure und Thiophensulfosäure. Diese Reaction wurde von Muhlert verwerthet, um die bisher nicht zu erhaltenden Sulfosäuren homologer Thiophene zu erhalten (Ber. XIX, 1620).

<sup>1)</sup> Gluconsäure stellte sich stets nach dem vortrefflichen von Kiliani und Kleemann angegebenen Verfahren dar.