

Zeit fand ich, dass beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat ein Benzilmonoxim erhalten wird, welches von dem beschriebenen <sup>1)</sup> durchaus verschieden ist. Aus Lösungen in Alkohol, Aether, Ligroin scheidet sich die Substanz zunächst ölig ab, erstarrt aber allmählich vollkommen zu Krystallnadeln. Lose, weisse Krystalle werden leicht aus Benzol erhalten. Dieselben schmelzen nicht ganz einheitlich bei 88°.

0.2297 g Substanz gaben 12.45 ccm feuchten Stickstoff bei 7.5° und 751.5 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 6.22	6.49 pCt.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht zunächst keine Fällung, erst nach einer Zeit bilden sich reichlich weisse Krystallnadeln. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron wird daraus das Oxim anscheinend nicht wesentlich verändert zurück-erhalten. Der Schmelzpunkt ist um 5—10° erhöht aber auch jetzt nicht ganz einheitlich.

Das frühere aus Benzil und Desoxybenzoïn dargestellte Monoxim krystallisirt sehr leicht in farblosen Blättchen, welche bei 134—135° schmelzen. Von einer Weiteruntersuchung auch dieser Verhältnisse sehe ich einstweilen ab.

Leipzig, zweites chemisches Laboratorium.

### 107. H. Kiliari und C. Scheibler: Studien über den Queroit.

(Vorgetragen von C. Scheibler in der Sitzung vom 25. Februar.)

Der Quercit, welchem die empirische Formel  $C_6H_{12}O_5$  zukommt, ist nach Homann <sup>2)</sup> ein fünfsäuriger Alkohol; Prunier <sup>3)</sup> bestätigte dies, fand aber ausserdem, dass man bei der Reduction desselben durch concentrirte Jodwasserstoffsäure vorwiegend aromatische Verbindungen (insbesondere Benzol) erhält, und Kanonnikow <sup>4)</sup> giebt

<sup>1)</sup> M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 503.

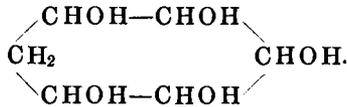
V. Meyer und L. Oelkers, diese Berichte XXI, 1304.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 282.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. V, 15, 1.

<sup>4)</sup> Beilstein, Handbuch, II. Aufl., 1, 284.

ihm hiernach sowie unter Berücksichtigung des Molecularbrechungsvermögens die Constitutionsformel:



Demnach wäre der Quercit der nächste Verwandte des Inosits, und man durfte hoffen, durch Oxydation des ersteren zu ähnlichen Producten zu gelangen, wie sie Maquenne <sup>1)</sup> aus letzterem gewonnen hat. Diese Erwägung hat uns veranlasst, eine neue Untersuchung des Quercits zu beginnen.

Uebergiesst man feingepulverten Quercit in Portionen von je 5 g mit der dreifachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1.39 und lässt die Mischung in einem Gefässe mit Wasser von ca. 20° C. stehen, so beginnt nach 1—2 Stunden eine langsame Oxydation, welche etwa 12 Stunden andauert; man steigert dann die Temperatur allmählich auf 30° und erhält auf dieser bis zum Aufhören der Gasentwicklung (36—48 Stunden), wobei sich ein weisses Krystallpulver abscheidet. Man verdünnt schliesslich mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt und wäscht das Pulver mit kaltem Wasser aus; nach dem Trocknen über Schwefelsäure beträgt die Menge desselben regelmässig 5—6 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Dieses in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Oxydationsproduct wird unter Einhaltung obiger Bedingungen immer, auch aus dem durch häufiges Umkrystallisiren auf das Sorgfältigste gereinigten Quercit gewonnen: Es ist nichts anderes als Schleimsäure. Die Elementaranalyse der rohen, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Säure lieferte zwar Zahlen, welche nur annähernd zur Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> stimmen (gef. 33.07 pCt. Kohlenstoff und 4.93 pCt. Wasserstoff, ber. 34.29 pCt. Kohlenstoff und 4.80 pCt. Wasserstoff); jeder Zweifel an der Identität wurde aber beseitigt durch die Untersuchung des neutralen Natriumsalzes der Säure. Uebergiesst man diese mit Wasser und setzt verdünnte Natronlauge hinzu bis zur vollständigen Neutralisation, so erfolgt zuerst Lösung, dann aber beginnt rasch die Ausscheidung von kleinen Krystallen (gut ausgebildete farblose Prismen), ganz ebenso wie man dies bei gleicher Behandlung der aus Milchzucker dargestellten Schleimsäure beobachten kann.

I. 0.1874 g trocken gepresstes Salz verloren in 1/2 Stunde bei 100° 0.0384 g oder 20.49 pCt. Wasser.

II. 0.5885 g gewöhnliches schleimsaures Natrium verloren ebenso 0.1206 g oder 20.49 pCt. Wasser.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. VI, 12, 1.

III. 0.1475 g bei 100° getrocknetes Salz aus Quercit lieferten 0.0662 g Chlornatrium entsprechend 17.69 pCt. Natrium.

IV. 0.4619 g schleimsaures Natrium ergaben ebenso 0.2069 g Chlornatrium entsprechend 17.64 pCt. Natrium.

Für einen Verlust von 8 Molekülen Wasser aus  $2C_6H_8O_8Na_2 + 9H_2O$  würden sich berechnen 21.49 pCt., und die Formel  $2C_6H_8O_8Na_2 + H_2O$  verlangt einen Natriumgehalt von 17.49 pCt.

Die von der Schleimsäure abfiltrirte farblose, salpetersäurehaltige Flüssigkeit wurde in der Kälte mit kohlensaurem Kalk versetzt, zunächst bis zum Aufhören des Aufbrausens, schliesslich mit einem Ueberschusse und mit diesem unter fleissigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, wodurch endlich vollständige Neutralisation erreicht wurde, gleichzeitig färbte sich aber die Lösung nach und nach tief dunkelroth. Nun wurde filtrirt, das Filtrat mit 96 procentigem Alkohol vermischt, bis kein Niederschlag mehr entstand, dieser mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schüttelt man jetzt das Gemenge der so erhaltenen Kalksalze mit der 20fachen Gewichtsmenge kalten Wassers, so bleibt eine erhebliche Menge flockiger, dunkelgefärbter Masse ungelöst, während man aus der entstehenden hellrothen, durch Schütteln mit Thierkohle aber leicht zu entfärbenden Lösung nach der Filtration durch abermaligen Zusatz von viel absolutem Alkohol einen nahezu weissen Niederschlag erhält. Dieser wird mit Alkohol ausgewaschen, wieder getrocknet und hierauf mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat zuerst bei Zimmertemperatur digerirt, schliesslich aber gekocht. Die stark concentrirte Kaliumsalzlösung liefert nach kurzem Stehen im kalten Raume eine Krystallisation, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle, reinigt. Dieselbe besteht aus neutralem trihydroxyglutarsaurem Kalium.

0.1624 g schwefelsäuretrockenes Salz lieferten 0.0944 g Chlorkalium.

Ber. für $C_5H_6O_7K_2$	Gefunden
K 30.47	30.48 pCt.

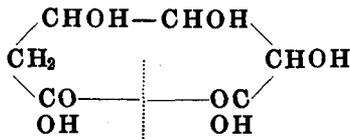
Nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer ist das Salz identisch mit dem früher aus Arabinose <sup>1)</sup> gewonnenen Präparate.

Die Quantität der gebildeten Trihydroxyglutarsäure ist ebenso wie jene der Schleimsäure sehr gering; die Hauptmenge des Quercits wird bei der Oxydation in ziemlich unerquickliche, namentlich beim Erwärmen äusserst leicht zersetzbare Producte verwandelt, welche in ihrem Verhalten sehr an die entsprechenden Derivate der Sorbinose und Lävulose erinnern. Verbindungen der aromatischen Reihe konnten bisher auch bei abgeänderter Oxydations- oder Untersuchungs-Methode

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3006.

nicht aufgefunden werden. Wir setzen die bezüglichen Versuche übrighens fort, zum Theil unter Benutzung anderer Oxydationsmittel.

Die beschriebenen Resultate gestatten natürlich noch keine bestimmte Schlussfolgerung betreffs der Constitution des Quercits, immerhin aber erscheint die Entstehung von Schleimsäure schwer vereinbar mit der Formel Kanonnikow's. Wird nämlich ein Körper, wie ihn diese Formel darstellt, von einem Oxydationsmittel angegriffen, so dürfte jedenfalls der erste Vorgang die Umwandlung eines oder zweier CHOH in CO sein, worauf bei weiterer Sauerstoffzufuhr, wenn gleichzeitig eine zweibasische Säure mit 6 Kohlenstoffatomen sich bilden soll, Spaltung des Ringes erfolgen müsste, z. B. in folgendem Sinne:



d. h. man würde eine Trihydroxyadipinsäure erhalten.

Die Auffindung der Trihydroxyglutarsäure dagegen ist in anderem Sinne bemerkenswerth: es erscheint nämlich sehr auffällig, dass Arabinose, Sorbinose und Quercit die nämliche Säure mit 5 Kohlenstoffatomen liefern.

Zum Schlusse mögen noch einige Versuche erwähnt werden, zu welchen wir durch die Angabe Rayman's <sup>1)</sup> veranlasst wurden, dass der Quercit mit Jod und Kalilauge in auffallend starkem Maasse die Jodoformreaction gebe. Letzteres ist, wie wir uns überzeugt haben, allerdings der Fall. Wir haben deshalb den Quercit einerseits mit concentrirter Kalilauge bei 100° im Einschmelzrohr, andererseits mit Silberoxyd in verdünnter wässriger Lösung bei 50° behandelt, in der Erwartung, entweder im ersteren Falle Milchsäure oder im zweiten Essigsäure zu bekommen. Beide Reagentien greifen zwar unter diesen Bedingungen den Quercit an, es konnte jedoch keine der genannten Säuren nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. II, 47, 668.