

108. H. Kiliani: Oxydation der Galactosecarbonsäure.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Frühere Untersuchungen¹⁾ haben ergeben, dass sowohl die Dextrose- als auch die Galactose-Carbonsäure normale Hexahydroxyheptylsäuren sind und dass sich dieselben in Bezug auf ihre Eigenschaften zu einander verhalten wie die Gluconsäure zur Galactonsäure. Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die Oxydationsproducte jener Säuren sich in ähnlicher Weise von einander unterscheiden wie die Zuckersäure von der Schleimsäure. Das Oxydationsproduct der Dextrosecarbonsäure, die normale Pentahydroxypimelinsäure, wurde schon beschrieben²⁾; Darstellung und Eigenschaften der aus Galactosecarbonsäure gewinnbaren zweibasischen Säure sollen dagegen den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden.

Die Darstellung der hierzu als Ausgangsmaterial nöthigen Galactosecarbonsäure wurde anfangs nach dem seinerzeit angegebenen Verfahren versucht; dabei zeigte sich jedoch, dass dieses sich zur Darstellung grösserer Mengen der Säure sehr wenig eignet. Aus der im Vacuum zu verdunstenden Lösung der rohen Säure krystallisirt nämlich von letzterer nur ein relativ kleiner Procentsatz aus, die Hauptmenge bleibt in der schmierigen Mutterlauge, so dass ich mich gezwungen sah, vor Allem jene Darstellungsmethode in entsprechender Weise abzuändern. Die bezüglichen Versuche haben zur Ausarbeitung des nachstehenden Verfahrens geführt.

Man stellt sich vorerst eine kleine Quantität der reinen Säure genau nach meiner älteren Vorschrift dar und verwandelt dieselbe durch Kochen mit Bleicarbonat in das Bleisalz, welches im reinen Zustande äusserst leicht in weissen, aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzten Warzen krystallisirt und überdies in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, zum Umkrystallisiren also vortrefflich geeignet ist³⁾. Sodann wird die Hauptmenge der durch Aufeinanderwirkung von Galactose und Blausäure erhaltenen Mischung ohne vorherige Abscheidung des Amids durch Kalkhydrat⁴⁾ zersetzt, das Ammoniak verjagt, der Kalk durch Oxalsäure in der Kälte gefällt, das Filtrat mit kohlensaurem Blei anhaltend gekocht, hierauf ziemlich stark concentrirt und endlich eine kleine Menge des reinen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1128; XXI, 915.

²⁾ Ebenda XIX, 1916.

³⁾ Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Wasser; gef. 2.81 pCt. Wasser und 30.38 pCt. Blei, ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Pb + H_2O$ 2.67 pCt. Wasser und 30.60 pCt. Blei.

⁴⁾ Die directe Zerlegung mittelst Bleioxyd lieferte sehr ungünstige Resultate.

Bleisalz es eingerührt. Nach 1—2 Tagen erhält man eine reichliche Krystallisation, welche man durch Absaugen, Trockenpressen, Auflösen in der vierfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers und Wiederholung dieser Operationen zuletzt unter Anwendung von etwas Thierkohle ohne Schwierigkeit reinigen kann. Behufs Gewinnung der freien Säure wird das reine Salz mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Will man lactonfreie Galactosecarbonsäure, so muss die Verdunstung des Filtrates im Vacuum über Aetzkali bezw. Schwefelsäure erfolgen; für die Oxydationsversuche, bei welchen ein Lactongehalt gleichgültig war, genügte es, die farblose Lösung auf dem Wasserbade zu verdampfen und den verbleibenden, bei mehrtägigem Stehen theilweise krystallisirenden Syrup im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen.

Digerirt man das so gewonnene Gemisch von Galactosecarbonsäure und deren Lacton mit der anderthalbfachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Wasserbade bei 50°, so beobachtet man nach einigen Stunden lebhaft Oxydation; diese dauert etwa 24 Stunden, dann verdampft man auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur und unter fortwährendem Umrühren, fügt zu dem erhaltenen Syrup etwas Wasser und erhitzt wieder, bis schliesslich alle Salpetersäure verjagt ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die gebildete Oxalsäure durch kohlen-sauren Kalk möglichst genau gefällt, das Filtrat mit Kalilauge neutralisirt, zum Syrup verdampft und dieser mit Essigsäure stark übersättigt. Bei fleissigem Umrühren erstarrt die Mischung innerhalb 12—24 Stunden zu einem Krystallbrei, bestehend aus dem sauren Kalisalze der gesuchten Säure, welche ich — zum Unterschiede von der Pentahydroxypimelinsäure und wegen ihrer Beziehungen zur Galactonsäure — Carboxygalactonsäure nennen will. Jenes Salz ist durch Umkrystallisiren sehr leicht zu reinigen — im äussersten Falle unter Benutzung von Thierkohle; es scheidet sich in hübschen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln ab; es bildet zwar leicht übersättigte Lösungen, solche können aber durch kräftiges Reiben der Gefässwände oder durch Zusatz von etwas Alkohol rasch zum Erstarren gebracht werden. Das luft-trockene Salz hat die Formel $2C_7H_{11}O_9K + 3H_2O$.

I. 0.1002 g verloren bei 100° 0.009 g Wasser.

II. 0.2223 g ebenso 0.0202 g Wasser.

III. 0.1287 g lieferten 0.0312 g Chlorkalium.

	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	8.85	8.98	9.08 pCt.
K	12.78	12.66	— »

Aus dem völlig reinen sauren Kaliumsalze, aber auch nur aus solchem, kann man hierauf mit Leichtigkeit das reine Cadmiumsalz

darstellen, indem ersteres mit Kalilauge genau neutralisirt und die Lösung gerade soweit verdünnt wird, dass beim Zusatze von Cadmiumnitrat nicht momentan ein bleibender Niederschlag entsteht. Nach Zugabe einer genügenden Menge von dem oben genannten Reagens fällt dann im Verlaufe von einigen Stunden das Cadmiumsalz der Carboxygalactonsäure in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten und zu Krusten vereinigten Wäzchen aus ¹⁾. Dasselbe lässt sich mit kaltem Wasser auswaschen; es enthält im lufttrockenen Zustande zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0.4113 g verloren bei 100° 0.0402 g Wasser.

II. 0.3718 g bei 100° getrocknetes Salz ergaben 0.1538 g Schwefelcadmium.

Ber. für $C_7H_{10}O_9Cd + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 9.36	9.77 pCt.

Ber. für $C_7H_{10}O_9Cd$	Gefunden
Cd 31.94	32.11 pCt.

Durch Zerlegung dieses Cadmiumsalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung im Vacuum über Aetzkali gewann ich schliesslich die freie Carboxygalactonsäure in Form von mikroskopischen, sehr scharf ausgebildeten, tafelförmigen Prismen. Dieselben sind zwar in kaltem Wasser schwer, aber doch bedeutend leichter löslich als die Schleimsäure; sie beginnen bei 168° zusammenzusintern und schmelzen bei 171° unter äusserst lebhaftem Aufschäumen, wobei ein farbloser, amorpher Rückstand verbleibt. Die Säure reagirt nicht auf alkalische Kupferlösung, die Analyse führt zur Formel $C_7H_{12}O_9$.

0.141 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 0.1808 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	35.00	34.96 pCt.
H	5.00	5.17 »

Die neutralen Salze des Kaliums und Natriums konnten bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden; ein Zusatz von Essigsäure bewirkt auch beim neutralen Natriumsalze — freilich nur in sehr concentrirter Lösung — die Abscheidung des sauren Salzes. (harte weisse Warzen).

Vermischt man die Lösung eines neutralen Alkalisalzes mit Chlorbaryum unter ähnlichen Bedingungen, wie dies beim Cadmiumsalze beschrieben wurde, so bilden sich innerhalb einiger Stunden

¹⁾ Unreines Kaliumsalz liefert nur flockige, nicht auswaschbare Niederschläge

glänzende, aus feinen Prismen oder Nadeln zusammengesetzte Warzen des neutralen Baryumsalzes ($C_7H_{10}O_9Ba + 3H_2O$):

0.1433 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.0658 g kohlen-saures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.93	31.89 pCt.

Die weitere Untersuchung der Carboxygalactonsäure, insbesondere bezüglich ihres Verhaltens beim Erhitzen auf Schmelztemperatur, soll alsbald durchgeführt werden.

München, im Februar 1889.

109. H. Kiliani: Weiterer Beitrag zur Kenntniss der Metazuckersäure.

(Eingegaugen am 27. Februar.)

Maquenne¹⁾ hat beobachtet, dass das Diphenylhydrazid der gewöhnlichen Zuckersäure denselben Schmelzpunkt besitzt wie jenes der Metazuckersäure²⁾, und dass es ebenso wie letzteres nahezu unlöslich ist in Wasser, Alkohol und Aether. Derselbe hatte die Güte, mir eine Probe seines Präparates zu übersenden, und ich habe mich überzeugt, dass — namentlich wegen des Mangels einer ausgeprägten Krystallform — die beiden Verbindungen thatsächlich kaum von einander unterschieden werden können.

Sehr scharf und charakteristisch unterscheiden sich dagegen wieder die Diacetyl-derivate der beiden Säuren bzw. ihrer Lactone.

Vermischt man 2 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes, also krystallwasserfreies Doppellacton der Metazuckersäure mit 3 g Essigsäureanhydrid und giebt dann mittelst einer Pipette 3 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure hinzu, so löst sich das Doppellacton zunächst unter starker Erwärmung auf, nach wenigen Secunden erstarrt aber das Ganze zu einem Krystallbrei. Man verdünnt mit dem 10fachen Volumen Wasser, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser aus und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie schmelzen bei 155°

¹⁾ Bull. soc. chim. 1887, 48, 719.

²⁾ Diese Berichte XX, 2713.