

**323. W. Will und C. Peters: Oxydation der Rhamnose
(Isodulcit) durch Salpetersäure.**

(Aus dem I. chem. Berliner Univers.-Labor. No. DCCXXXV.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im vergangenen Jahre¹⁾ haben wir einige Versuche über die Oxydation der Rhamnose mitgeteilt, in welchen wir zunächst die Einwirkung von Brom in wässriger Lösung auf diesen Zucker klarlegten. Wir waren damals genöthigt das Studium der Wirkung anderer Oxydationsmittel aus Mangel an Material aufzuschieben, konnten dasselbe aber unverhofft bald wieder aufnehmen, da uns Hr. Prof. E. Fischer in freundlichster und zuvorkommendster Weise, um uns die Fortführung unserer Arbeit zu ermöglichen, eine sehr reichliche Menge des kostbaren Materials zum Geschenk machte. Es sei uns gestattet demselben hier unseren besten Dank für seine Freundlichkeit auszusprechen.

Wir haben nun zunächst unternommen die Natur der durch Salpetersäure aus der Rhamnose darstellbaren Producte aufzuklären. Es liegt über diesen Gegenstand schon eine Arbeit von Malin²⁾ vor, aber die Angaben, welche er über die Zusammensetzung des Oxydationsproductes giebt, lassen sich nicht in Einklang bringen mit den Ansichten, welche man jetzt hinsichtlich der Constitution dieses Zuckers hat. Malin hat auf Veranlassung von Hlasiwetz die Rhamnose mit starker Salpetersäure in der Wärme behandelt und aus dem hierbei entstehenden Syrup eine Säure krystallisirt erhalten, welche er sowohl im freien Zustand, als auch in Form einiger Salze analysirt hat. Aus den analytischen Daten findet er die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_9$ für die Säure und denkt sich ihre Entstehung analog der Bildung von Oxalsäure aus Alkohol durch Aufnahme von 5 Atomen Sauerstoff und Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, entsprechend der bis vor kurzem herrschenden Ansicht über die Alkoholnatur des Isodulcits (der Rhamnose). Jetzt ist letztere als ein Aldehyd von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ erkannt, welcher in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit der Arabinose zeigt, höchst wahrscheinlich nichts anderes als Methylarabinose ist, und aus einem solchen Körper ist die Bildung einer Säure von der Zusammensetzung, wie sie Malin angiebt, unter Einwirkung von Salpetersäure nicht verständlich; es ist die einzige Angabe, welche im Widerspruch steht mit der jetzt für die Rhamnose angenommenen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1813.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 197.

Constitutionsformel. Wir durften hoffen durch eine Wiederholung der Malin'schen Versuche diesen Widerspruch aufzuklären.

Die ersten Versuche der Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure haben wir genau nach den Vorschriften ausgeführt, welche Kiliani¹⁾ zur Oxydation der Arabinose als die zweckmässigsten gegeben hat.

20 g Rhamnose wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 bei einer Temperatur von 50° digerirt und dabei darauf geachtet, dass die nach einiger Zeit eintretende Reaction nicht zu heftig verlief. Die Oxydation dauert etwa 2 Tage, dann restirt ein farbloser, stark saurer Syrup, in welchem meist keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. Derselbe wurde mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk eine halbe Stunde gekocht. Neben dem überschüssigen, kohlen-sauren Kalk bleibt meist bei dem Filtriren der noch heissen, gelb bis roth gefärbten Flüssigkeit etwas oxalsaurer Kalk auf dem Filter. Aus dem Filtrat scheidet sich bei dem Erkalten ein Kalksalz in kugelförmigen Aggregaten ab; Alkoholzusatz bewirkt vollständigere Fällung, so dass man zwischen 30 und 50 pCt. des Ausgangsmaterials an krystallinischem Kalksalz erhält. Eine Reinigung dieses Salzes durch Umkrystallisiren gelang nicht, daher wurde versucht das Kalisalz zu gewinnen, welches, aus analogen Fällen schliessend, leichter durch Krystallisation rein zu erhalten war.

Das fein gepulverte Kalksalz wurde mit etwa der äquivalenten Menge kohlen-sauren Kalis unter Zusatz von Wasser gekocht, das Filtrat mit Thierkohle behandelt und eingedampft. Man erhält dann einen Syrup, welcher beim Anrühren mit etwas Alkohol fest wird und nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus wenig Wasser in glasglänzenden, tafelfartig ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Das bei 100° getrocknete Salz liefert bei der Analyse Zahlen, aus welchen die Zusammensetzung $C_5H_6O_7K_2$ sich ergibt.

	Gefunden				Berechnet für $C_5H_6O_7K_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	23.70	23.57	—	—	23.43 pCt.
H	2.43	2.52	—	—	2.43 »
K	—	—	30.46	30.80	30.47 »

Dies ist aber die Zusammensetzung des Kalisalzes der Trihydroxyglutarsäure und es hat sich, wie im Folgenden gezeigt wird, ergeben, dass die bei der Oxydation der Rhamnose entstandene Säure in der That Trihydroxyglutarsäure ist.

Die Identität des von uns erhaltenen Kalisalzes mit dem von Kiliani²⁾ aus der Arabinose und von Kiliani und Scheibler aus

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3006.

²⁾ loc. cit.

der Sorbinose ¹⁾ gewonnenen trihydroxyglutarsauren Kali liess sich sicher nachweisen durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der Salze, zumal der Krystallform und der Polarisationswirkung.

Bei vorsichtigem Eindunsten kann das Kalisalz der aus der Rhamnose gewonnenen Säure leicht in messbaren Individuen erhalten werden. Dieselben krystallisiren im monoklinen System, zeigen wie schon erwähnt tafelförmige Ausbildung und die Winkelmessung ergab völlige Uebereinstimmung mit den von Haushofer ²⁾ gemessenen Krystallen des trihydroxyglutarsauren Kalis aus der Arabinose und Sorbinose.

		Kalisalz der Trihydroxyglutarsäure	
		aus Rhamnose	aus Arabinose
p : p	(110) ($\bar{1}\bar{1}0$) =	69° 45'	69° 40'
a : c	(100) (001) =	101° 5'	101° 3'
a : r	(100) (101) =	124° 41'	124° 34'
c : p	(001) (110) =	96° 12'	96° 16'
c' : a	(10 $\bar{1}$) (100) =	106° 42'	106° 27'
s : a	(20 $\bar{1}$) (100) =	128° 36'	128° 23'

Die wässrige Lösung des Kalisalzes ist optisch activ und zwar dreht sie die Polarisationssebene nach rechts. Wir konnten auch die Grösse des Drehungsvermögens zur Vergleichung heranziehen, da Hr. Prof. Scheibler uns zu diesem Zweck eine Probe des aus der Arabinose gewonnenen Kalisalzes gütigst zur Verfügung stellte.

1) 1.5981 g des aus Rhamnose gewonnenen Kalisalzes wurden in Wasser gelöst zu 14.7112 g. Die Lösung drehte in einer 2 dm langen Röhre bei 16°;

$$\alpha = +2^{\circ} 17', d_{\frac{1}{4}}^{\lambda_0} = 1.0685, \alpha_{[D]} = 9.35^{\circ}.$$

2) 1.3378 g desselben Salzes gelöst zu 14.543 g;

$$t = 13^{\circ}, L = 2 \text{ dm}, \alpha = 1^{\circ} 55', d_{\frac{1}{4}}^{\lambda_0} = 1.0569, \alpha_{[D]} = +9.50.$$

3) 3.4195 g desselben Salzes gelöst zu 11.9313 g;

$$t = 14^{\circ}, L = 2 \text{ dm}, \alpha = 6^{\circ} 30', d_{\frac{1}{4}}^{\lambda_0} = 1.1935, \alpha_{[D]} = 9.58.$$

4) 0.3807 g des aus Arabinose gewonnenen Kalisalzes gelöst zu 10.2778 g;

$$t = 19^{\circ}, L = 2 \text{ dm}, \alpha = 0^{\circ} 41', d_{\frac{1}{4}}^{\lambda_0} = 1.0186, \alpha_{[D]} = 9.13.$$

Daraus berechnet sich:

Kalisalz aus Rhamnose			Kalisalz aus Arabinose
I.	II.	III.	IV.
$\alpha_D = 9.35,$	$\alpha_D = 9.50,$	$\alpha_D = 9.58$	$\alpha_D = 9.13.$

¹⁾ Diese Berichte XX, 3276.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3276.

Mit Rücksicht auf die von Malin gefundenen Resultate war es wünschenswerth auch eine Reihe derjenigen Salze darzustellen, welche von ihm analysirt worden sind, um so seine Angaben zu prüfen resp. sie mit den von Kiliani über die Salze der Trihydroxyglutarsäure vorliegenden zu vergleichen. Als Ausgangspunkt für die Darstellung derselben diente das leicht in grösserer Menge rein darstellbare Kalisalz.

1. Kalksalz. Die Beobachtung Kiliani's, dass eine wässrige Lösung des Kalisalzes durch Chlorcalcium nicht gefällt werde, konnte nur für sehr verdünnte Lösungen bestätigt werden. In concentrirterer Lösung des Kalisalzes erscheint auf Zusatz von Chlorcalcium ein allerdings erst nach einiger Zeit sich absetzender, dann aber sich rasch vermehrender Niederschlag, dessen Menge durch Zusatz von Alkohol noch bedeutend erhöht werden konnte.

Das so erhaltene Kalksalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, welche es beim Trocknen bei 105° völlig verliert.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_6O_7Ca + 3H_2O$
H_2O	19.76	19.54	19.86 pCt.
Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:			
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_6O_7Ca$
C	27.28	—	27.52 pCt.
H	2.88	—	2.75 »
Ca	18.20	18.41	18.33 »

In analoger Weise wurde mit Chlorbaryumlösung aus dem Kalisalz 2) das Barytsalz der Säure als weisse, voluminöse, in Wasser nicht unerheblich lösliche und durch Alkohol fällbare Verbindung erhalten.

	Gefunden für die bei 100° getrocknete Substanz	Berechnet für $C_5H_6O_7Ba$
Ba	43.38	43.49 pCt.

3. Das neutrale Bleisalz fällt sofort auch aus verdünnten Lösungen des Kalisalzes auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd als amorpher weisser Niederschlag. Derselbe hält meist hartnäckig etwas Kalisalz zurück, das nur durch sehr häufig wiederholtes Decantiren und Auswaschen zu entfernen ist. Die lufttrockne Substanz enthält noch 1 Molekül Wasser, das aber nicht durch Trocknen bei 100° bestimmt werden kann, weil bei dieser Temperatur das Salz schon einer weitergehenden Zersetzung unterliegt.

	Gefunden für die lufttrockene Substanz		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_6O_7Pb + H_2O$
C	14.66	—	14.93 pCt.
H	1.93	—	1.97 »
Pb	53.43	53.67	53.77 »

4. Das Silbersalz fällt durch Silbernitrat nur aus concentrirter Lösung des Kalisalzes als farbloser, voluminöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird, stets noch kalihaltig ist, sich erheblich leichter in Wasser löst, als das Blei- und selbst das Kalksalz und sich am Licht, sowohr in Lösung, wie trocken unter Schwärzung zersetzt. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt dasselbe unter Aufschäumen und Zersetzung glatt bei 173° . Zur Analyse wurde ein aus möglichst verdünnter Lösung gefälltes, mit Alkohol gewaschenes und im Exsiccator getrocknetes Material verwandt.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_6O_7Ag_3$
	I.	II.	
C	15.31	15.14	15.32 pCt.
H	1.86	1.64	1.52 »
Ag	54.39	54.82	54.82 »

Zur Darstellung der freien Säure wurde schliesslich die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, eingedunstet und mit Alkohol extrahirt. Aus dem Filtrat hinterblieb beim Verdunsten des Alkohols ein stark saurer Syrup, der nach mehrwöchentlichem Stehen sechseckige oder dreieckige Täfelchen abschied. Dieselben liefern im convergenten polarisirten Licht das Axenbild der einaxigen Krystalle und gehören sonach wahrscheinlich dem hexagonalen System an. Von dem krystallisirten bei $118-120^{\circ}$ schmelzenden Material konnte keine zur Analyse genügende Menge erhalten werden. Der Syrup wurde deshalb im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet und die noch etwas syrupartige bei 106° schmelzende Masse direct analysirt. Sie lieferte dabei auf die Formel der Trihydroxyglutarsäure stimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_7$
C	32.97	33.33 pCt.
H	4.59	4.44 »

Nach dem Vorstehenden bleibt kein Zweifel, dass bei unserem Verfahren der Oxydation der Rhamnose mit Salpetersäure Trihydroxyglutarsäure gebildet worden ist. Der Umstand, dass unsere Resultate mit denjenigen Malin's nicht übereinstimmen und in den Analysen der analogen Salze sich grosse Differenzen zeigen¹⁾, die möglicherweise darauf zurückzuführen waren, dass bei etwas abweichendem Verfahren andere Producte gebildet würden, veranlasste uns, die

¹⁾ Für das Kalksalz stimmen auffallender Weise die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von Malin auf unser wasserfreies Salz, seine Kalkbestimmung auf unser wasserhaltiges Salz, obgleich er angiebt, bei 120° getrocknetes Material zur Analyse verwandt zu haben.

Oxydation unter sehr wechselnden Bedingungen und besonders auch unter möglichster Nachahmung des Verfahrens von Malin zu wiederholen.

Wir haben wie Malin eine concentrirtere Salpetersäure, spec. Gew. 1.33, angewandt und die Reaction in einer Stunde auf dem Wasserbade vollendet. Neben reichlichen Mengen von Oxalsäure und Kohlensäure entsteht wiederum nur Trihydroxyglutarsäure. Das aus der wässrigen Lösung sich ausscheidende, zweimal mit Alkohol gefällte Kalksalz ergab bei der Analyse nach dem Trocknen bei 100°:

Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_7Ca$
Ca 18.20	18.33 pCt.

Auch Anwendung sehr viel verdünnterer Salpetersäure als der zuerst angewandten (Zusatz von 33 pCt. Wasser), wobei möglicherweise die früher von uns beschriebene¹⁾ Rhamnosensäure hätte entstehen können, lieferte im Wesentlichen nur Trihydroxyglutarsäure neben Kohlensäure und etwas Ameisensäure. Neun verschiedene Fractionen des im heissen Wasser löslichen Kalksalzes, welche in verschiedenen Versuchen durch fractionirtes Eindampfen der Lösung und schliesslich durch Fällen der Mutterlauge mit Alkohol erhalten wurden, lieferten einen Kalkgehalt von 18.61—17.77, während das Kalksalz einer Säure von der Zusammensetzung, welche Malin angiebt, 14.7 pCt. Calcium, das der Rhamnosensäure 10.05 pCt. Calcium verlangt. Auch konnte aus allen Fractionen das charakteristische Kalisalz erhalten werden. Durch qualitative Prüfung konnten Spuren von Ameisensäure, aber keine Essigsäure, Zuckersäure oder Glycolsäure nachgewiesen werden²⁾. Aus 20 g Rhamnose wurden bei vorsichtig geleiteter Oxydation etwa 17—18 g trihydroxyglutarsauren Kalkes erhalten neben etwa 3 g Kohlensäure, 1 g Oxalsäure und 1.5 g noch unveränderter Rhamnose.

Wir können also das Resultat dieser Versuche dahin zusammenfassen, dass die Rhamnose bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Säure von der Zusammensetzung, wie sie Malin angiebt, liefert. Ausser Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure bildet sich nur Trihydroxyglutarsäure.

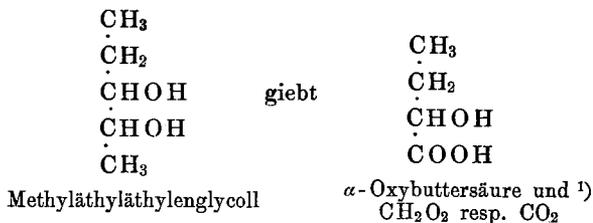
Die Bildung dieser Säure aber lässt sich bei der Auffassung der Rhamnose als Methylarabinose $CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH$ wohl verstehen. Der Process verläuft analog der von Wurtz³⁾ beschriebenen Oxydation des Methyläthyläthylglycols, bei welcher

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1813.

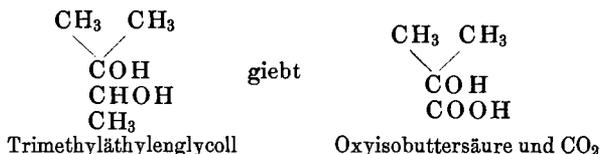
²⁾ Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 145, 1880.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 107, 193.

neben Kohlensäure (resp. Ameisensäure) α -Oxybuttersäure gebildet wird:

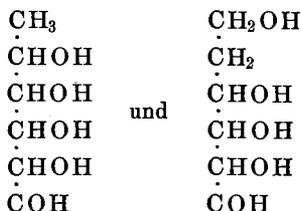


oder wie diejenige des Trimethyläthylenglycols, wobei Oxyisobuttersäure und Kohlensäure entstehen.



Ebenso liefert ²⁾ γ -Oxyvaleriansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bei der Behandlung mit Salpetersäure Bernsteinsäure.

Es entscheidet die Bildung der Trihydroxyglutarsäure von den beiden für die Rhamnose noch möglichen Formeln ³⁾



für die auch bis jetzt schon für wahrscheinlicher erachtete erste, denn eine nach der zweiten Formel zusammengesetzte Verbindung liess ein anderes Oxydationsproduct erwarten. säure abgespalten worden sein.

In unserer letzten Mittheilung haben wir ein Lakton $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ beschrieben, welches durch Oxydation der Rhamnose mit Brom und Wasser dargestellt war. Die Verbindung hat die Zusammensetzung der Saccharine ⁴⁾ und war zumal dem Metasaccharin Kiliani's sehr ähnlich. Wir haben die Substanz zur Vergleichung wieder dargestellt und sie nicht ohne einige Mühe in schön messbaren Krystallen erhalten und deren Krystallform bestimmt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 312.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 99.

³⁾ Fischer, diese Berichte XXI, 2173.

⁴⁾ S. a. Raymann, diese Berichte XXI, 2047a.

System rhombisch:

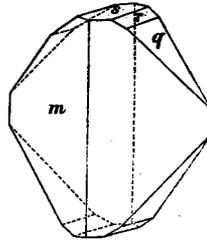
$$a : b : c$$

Axenverhältniss:

$$0.6873 : 1 : 1.2600$$

Beobachtete Flächen:

$$\begin{array}{cccc} \infty P & oP & 2\bar{P}\infty & P\infty \\ m & s & q & r \end{array}$$



		Beobachtet	Gefunden
$m : m$	$110 : \bar{1}10$	69°	—
$q : q$	$011 : 0\bar{1}1$	$103^\circ 8'$	—
$q : m$	$011 : 110$	$63^\circ 35'$	$63^\circ 40'$
$r : m$	$012 : 0\bar{1}2$	$64^\circ 40'$	$64^\circ 45'$
$s : m$	$012 : \bar{1}10$	$72^\circ 14'$	$72^\circ 25'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Ebene der optischen Axen ist gleich der Basis. Durch die Prismenfläche tritt je eine Axe scheinbar 30° gegen die Normale zu derselben geneigt, und zwar in der Richtung der Axe b, aus.

Die Krystalle haben die Form vorstehender Abbildung und sind bei schnellerem Verdunsten, sowie bei der aus Alkohol durch Aetherzusatz sehr rasch erfolgenden Krystallisation nach der Axe c gestreckt.

Eine Vergleichung der Angaben Haushofer's¹⁾ über die Krystallform des Metasaccharins mit den von uns gefundenen Daten zeigt gänzliche Verschiedenheit beider Verbindungen. Das Lakton aus der Rhamnose ist also sicher nicht identisch mit Metasaccharin, wie nach den jetzigen Ansichten über die Constitution der Rhamnose und des Metasaccharins zu erwarten war.

Eigenthümlich erwies sich die Lösung des Laktons bei der Prüfung auf ihr optisches Verhalten. Wir erhielten sehr wechselnde Werthe für α_D , je nachdem in der Kälte oder nach kurzem Erwärmen auf 100° polarisirt wurde, und zwar wechselten die Zahlen nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Concentration. Es ist wahrscheinlich, dass diese Thatsache zusammenhängt mit der Eigenschaft des Laktons, in wässriger Lösung partiell, zumal beim Erwärmen, in die Säure überzugehen, denn neben der Aenderung des Polarisationsvermögens konnte auch ein Sauerwerden der Lösung beobachtet werden. Es bedarf dies indess noch näherer Untersuchung, auch soll das Verhalten der durch Blausäureaddition aus der Rhamnose entstehenden Säure gegen Salpetersäure studirt werden.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3280.