

Die Konstitution dieser beiden Dinitrochlorotoluylsäuren ist bis jetzt noch nicht bewiesen. Hr. cand. chem. G. Schneider ist noch mit der eingehenden Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

Rostock, den 14. Juli 1908.

#### 448. H. Killiani: Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Br.]

(Eingegangen den 13. Juli 1908.)

Von den in der Überschrift bezeichneten Produkten ist bisher ungefähr ein Drittel aufgeklärt; die Entwirrung und direkte Charakterisierung des verbleibenden »Restes« bietet dagegen erhebliche Schwierigkeiten<sup>1)</sup>. Deshalb habe ich jetzt die Lösung der gestellten Aufgabe auf anderem Wege in Angriff genommen: Unterwirft man die (passend fraktionierten) »Restprodukte« der Oxydation durch Salpetersäure, so werden die l. c. angedeuteten »höchst labilen« Stoffe jedenfalls zerstört (im wesentlichen unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure), während die saccharinartigen Substanzen je nach ihrer Konstitution in zwei- oder dreibasische Säuren übergehen werden, welche letztere gewiß leichter abzuscheiden und zu charakterisieren sind als ihre einbasischen Muttersubstanzen; diese Methode muß zum mindesten — sicherer als bisher — Aufschluß bringen über das Vorhandensein von Verbindungen mit weniger oder mehr als 6 C-Atomen im Molekül und über die Art der C-Ketten in den Produkten; man darf aber auch hoffen, dadurch neue Anhaltspunkte zu gewinnen für die direkte Absonderung einzelner ursprünglicher Zeretzungsprodukte des verwandten Zuckers.

Die Milchzucker-Kalk-Mischungen, welche mir als Ausgangsmaterial dienten, waren genau nach der früheren Vorschrift (l. c. S. 159—161) bereitet, sowie von den Calciumsalzen des Isosaccharins und Metasaccharins befreit worden; aus der hierbei gewonnenen Mutterlauge entfernte ich sämtliches Calcium mittels Oxalsäure, die Lösung der »Restsäuren« wurde dann zum dicken Sirup verdampft, dieser wurde zuerst 5-mal mit absolutem Äther (Auszug I), dann 4-mal mit 1 Tl. absolutem Alkohol + 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Äther (Auszug II), weiter 2-mal mit Gemisch von gleichen Teilen dieser Lösungsmittel (Auszug III) und endlich 2-mal nur mit absolutem Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 158 [1908].

(Auszug IV) geschüttelt; jeder Auszug wurde zunächst durch Destillation vom Äther und dem größten Teile des Alkohols befreit, dann zum Sirup verdunstet. Auszug II sowie IV verwendete ich direkt zur Oxydation, Auszug III dagegen erst, nachdem vorher (wieder gemäß früherer Angabe) das Parasaccharin als Bariumsalz daraus abgeschieden und das hierbei gelöst gebliebene Barium mittels Schwefelsäure gefällt war; jeder einzelne Säuresirup wurde überdies vor Zusatz der Salpetersäure einige Stunden im starken Vakuum auf 50–60° erhitzt, um die letzten Reste anhaftenden Alkohols zu beseitigen. Während ich bei II und III sofort konzentrierte Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) anwenden konnte, war dies bei IV unmöglich: Trotz aller Vorsicht verlief die Oxydation allzu stürmisch, so daß hier nur verdünnte Salpetersäure (spez. Gewicht 1.2) benutzbar war. Die ersten orientierenden Versuche ergaben sofort drei leicht faßbare Oxydationsprodukte: *l*-Weinsäure, eine dreibasische Säure  $C_6H_8O_8$  (vielleicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Säure aus Ilosaccharin) und eine zweibasische Säure  $C_6H_{10}O_7$ , welche sicher verschieden ist von allen bisher bekannten metameren Säuren. Besonders bemerkenswert erscheint die Auffindung der *l*-Weinsäure (ohne jegliche Andeutung von gleichzeitig entstandener andersartiger Weinsäure); demnach ist unter den ursprünglichen Zersetzungsprodukten des Milchzuckers die entsprechende Trioxybuttersäure (Erythronsäure) zu vermuten<sup>1)</sup> oder es müßte darin eine leicht sprengbare Ketose (eine Sorbose?) stecken. Bezüglich der beiden anderen Oxydationsprodukte erwies sich mehrfach eine Ergänzung und Revision der früheren Beobachtungen über  $\alpha,\gamma$ -Dioxypropan-,  $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure sowie über Parasaccharon und über die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin als nötig; die hierbei gewonnenen Resultate sind an entsprechender Stelle beigelegt; bestimmte Namen habe ich den neuen Produkten nicht gegeben, weil dies besser nach erlangter weiterer Aufklärung geschehen kann.

Oxydation von Auszug II. Je 10 g zäher Säuresirup + 1.6 Tl. Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) im Kölbchen und Wasserbade auf 30° gebracht, entwickeln bald Stickoxyd; nach 15 Stunden (unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 35–40°) wird eine Anzahl von solchen Oxydationsmischungen in einer Schale vereinigt und unter Benutzung des früher be-

<sup>1)</sup> Meisenheimer, diese Berichte **41**, 1012 [1908], nimmt an, daß aus Hexosen und Natronlauge u. A. Erythrose entsteht, welche dann im  $\alpha,\gamma$ -Dioxybuttersäure umgewandelt wird; auf Grund seiner experimentellen Angaben kann man dies zwar vermuten, bewiesen ist es aber nicht, denn das von ihm analysierte amorphe Calciumsalz kann auch ein Gemenge gewesen sein.

schriebenen Verfahrens bei ca. 40° verdunstet<sup>1)</sup> bis zum dicken Sirup, der dann nahezu salpetersäurefrei ist. Diesen Sirup nimmt man in 10 Tle.<sup>2)</sup> Wasser auf, setzt Calciumcarbonat hinzu, bis merklich Calcium in Lösung gegangen ist, saugt das ausgeschiedene Oxalat ab, sättigt das Filtrat in der Kälte weiter mit Calciumcarbonat, solange dieses gelöst wird, spült dann in eine Schale und neutralisiert endlich unter Verdampfen auf dem Wasserbade mit Kalkwasser, bis die Lösung bleibend, fast neutral wird. Durch Verdampfung bis auf 20 Tle. und mehrstündiges Stehenlassen der erkalteten Mischung gewinnt man Niederschlag A, welcher abgenutscht, mit Wasser gewaschen, zuerst auf Ton, dann im Vakuum getrocknet wird. Im Filtrat (+ Waschwasser) erzeugt man durch allmählichen Zusatz von 12 Tl. Alkohol den Niederschlag B, dieser wird nach 12 Stunden abgenutscht, mit 50- und später 95-prozentigem Alkohol gewaschen und endlich getrocknet. Die Mutterlauge von Niederschlag B blieb vorläufig unberücksichtigt.

Niederschlag A. In einer Probe bestimmt man den Calciumgehalt, hierauf wird aus der Hauptmenge  $\frac{2}{3}$  des Gesamtcalciums als Oxalat entfernt und die Lösung des sauren Calciumsalzes bei ca. 40° auf ein kleines Volumen verdunstet: Die konzentrierte Lösung reagiert sofort auf Impfung mit dem früher (l. c.) beschriebenen sauren Calciumsalze der  $\alpha, \gamma$ -Dioxypropan- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure<sup>3)</sup>, sie liefert aber dann ganz wesentlich rascher als dies bei dem Salze der eben genannten Säure der Fall war, eine reichliche Krystallisation (in 12—24 Stunden). In den Eigenschaften (Schwerlöslichkeit, Metallgehalt, Lactoncharakter) des neu gewonnenen Salzes war jedoch bisher kein Unterschied von dem älteren Produkte zu erkennen:

I. 0.2404 g lufttr. Sbst. 0.027 g CaO entspr. Ca 7.85. Ber. für  $(C_6H_5O_7)_2Ca \cdot 5H_2O$ : Ca 7.89.

II. 0.3154 g lufttr. Sbst. + 20 Tl.  $H_2O$  + Phenolphthalein verbrauchen bei gewöhnlicher Temperatur 12.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge, beim Erhitzen noch 12.1 ccm, insgesamt 25.0 ccm. Ber. für  $(C_6H_5O_7)_2Ca \cdot 5H_2O$ : 4KOH 24.8 ccm.

Die Hauptmenge des sauren Calciumsalzes wurde mittels Oxalsäure in die entsprechende Säure verwandelt; letztere krystallisiert langsam erst aus sirupdicker Lösung und ist sehr hygroskopisch. Als charakteristisch ist das Kupfersalz zu bezeichnen, welches da

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2673 [1906], Zeile 15—19. — Diese »Verdunstung« beansprucht zwar etwas mehr Zeit als die sonst übliche direkte »Verdampfung«, sie bietet aber den wesentlichen Vorteil, daß die mit der direkten »Verdampfung« immer verknüpfte nachträgliche Oxydation (bei höherer Temperatur und unter nicht kontrollierbaren, zum mindesten schwer zu wiederholenden Bedingungen) nahezu gänzlich vermieden wird.

<sup>2)</sup> Hier, wie in den 2 späteren Fällen bezogen auf den zur Oxydation benutzten Säuresirup.

<sup>3)</sup> Im Register der Berichte 1907 ist sie als  $\alpha, \gamma$ -Propylenglykol- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure bezeichnet.

gestellt wurde a) durch Fällung mittels Kupfernitrat (1:2) aus Natriumsalzlösung (1:10), b) durch mehrstündige Digestion der freien Säure in Lösung 1:50 mit Kupfercarbonat ohne Erwärmen, Filtration und teilweise Verdunstung der Salzlösung über Schwefelsäure; in beiden Fällen entstehen langsam blaue, derbe, säulenförmige Kryställchen mit gekrümmten Flächen, an beiden Enden zugespitzt und hier (unterm Mikroskop) wesentlich dunkler erscheinend infolge der Gegenwart kleiner, schrägliegender Flächen; das Salz ist ein basisches:

I. 0.2602 g lufttr. Subst. (bereitet nach a) verlieren bei 110° rasch 0.0336 g H<sub>2</sub>O und geben beim Glühen (vorsichtig wegen Versprühens!) 0.101 g CuO.

II. 0.4064 g lufttr. Subst. (bereitet nach b) bei 110° 0.0537 g H<sub>2</sub>O und beim Glühen 0.1572 g CuO.

Ber. für [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)Cu.CuOH]<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O: Verlust von 6H<sub>2</sub>O 13.11, Cu 30.85.  
Gef. H<sub>2</sub>O 12.91, 13.21, Cu 31.01, 30.91.

Die freie Säure ist schwach rechtsdrehend und sie spaltet beim Kochen ihrer konzentrierten, wäßrigen Lösung leicht Kohlendioxyd ab unter Bildung von 2 Dioxyglutarsäuren, welche noch genauer zu charakterisieren sind<sup>2)</sup>; jedenfalls zeigt also das hier beschriebene Oxydationsprodukt sehr große Ähnlichkeit mit der früher

<sup>1)</sup> Demnach schien anfangs obiges Kupfersalz wesentlich verschieden zu sein von dem Salze der 3-basischen Säure aus Isosaccharin; von dem Kupfersalze derselben wurde früher nur eine Metallbestimmung ausgeführt und aus deren Ergebnis (diese Berichte 38, 2674 [1905]) wurde auf das Vorliegen des wasserfreien, normalen Salzes (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> geschlossen. Dies ist jedoch zu berichtigen: Auch dieses Salz enthält Krystallwasser und ist ein basisches. Die neuen Analysen des früheren Originalpräparats (erhalten durch Fällung wie oben bei a)) beweisen dies sicher, obwohl dabei eine kleine Abweichung im Krystallwassergehalte gegenüber obigem neuen Salze zu beobachten war:

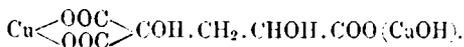
0.2382 g lufttr. Subst. verloren bei 110° rasch 0.0272 g H<sub>2</sub>O und gaben 0.0952 g CuO. — 0.5325 g lufttr. Subst.: 0.3605 g CO<sub>2</sub>, 0.139 g H<sub>2</sub>O.

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>)Cu.CuOH]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O. Ber. C 18.26, H 2.81, Cu 32.26, H<sub>2</sub>O 11.42.

Gef. » 18.46, » 2.92, » 31.93, » 11.42.

Andererseits wurde von der gleichen Säure (aus Isosaccharin) eine neue Portion Kupfersalz nach b) oben bereitet. Die so gewonnenen Krystalle waren den im Haupttexte beschriebenen sehr ähnlich und lieferten auch gleiche Analysenwerte: 0.4836 g lufttr. Subst. bei 110° 0.064 g H<sub>2</sub>O, dann 0.188 g CuO. Gef. H<sub>2</sub>O 13.23, Cu 31.06.

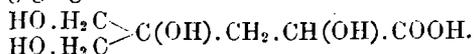
Das wasserfreie Salz ist demnach wohl hier wie bei der neuen Säure aufzufassen als



<sup>2)</sup> Vgl. diese Berichte 40, 1238 [1907].

beschriebenen  $\alpha, \gamma$ -Dioxypropan- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure aus Isosaccharin; vielleicht ergibt sogar der weitere Vergleich die Identität der beiden Säuren. Eines aber halte ich für feststehend: Das neue Oxydationsprodukt kann keinesfalls aus Resten des bekannten Isosaccharins stammen, welche etwa noch in dem der Oxydation unterworfenen »Auszug II« stecken; denn ich gewann aus 40 g dick-sirupösem Auszug II (mit ca. 75 % Trockensubstanz) ohne jede Schwierigkeit 3.23 g des Salzes  $(C_6H_5O_7)_2Ca \cdot 5H_2O$ , dies würde entsprechen 5.42 g Isosaccharin, wenn man berücksichtigt, daß nach Matthes<sup>1)</sup> auch reines Isosaccharin nur 38 % der theoretischen Ausbeute an dreibasischer Säure liefert; demnach sollte der oxydierte Säuresirup  $\frac{5.42 \cdot 100}{40 \cdot 0.75} = 18$  % Isosaccharin enthalten haben. Eine so erhebliche Menge von Isosaccharin müßte aber sehr leicht direkt nachweisbar sein 1. durch Abscheidung als schwer lösliches Calciumsalz, oder 2. als ebenfalls schwer lösliches Chininsalz oder eventuell 3. sogar durch direkte Krystallisation bei passender Fraktionierung.

Ich habe diese drei Proben mit je 100 g »Auszug II« ausgeführt mit dem übereinstimmenden Ergebnisse, daß eine nennenswerte Menge des bekannten Isosaccharins nicht mehr vorhanden ist: 1.) die Calciumsalzlösung von »Auszug II« kann man bis zur Hautbildung eindampfen, ohne daß Isosaccharinat ausfällt, während das gleiche Verfahren, angewendet auf die ursprüngliche Milchzucker-Kalk-Mischung bekanntlich die sofortige glatte Abscheidung von 15 % Isosaccharin ermöglicht; 2.) schwer lösliches Chininsalz erhält man nur in ganz geringer Menge; 3.) durch Schütteln mit absolutem Äther, absolutem Alkohol, anfänglich 4 : 1, unter allmählicher Steigerung des Alkoholgehaltes und schließlicher Anwendung von absolutem Alkohol allein zerlegte ich »Auszug II« in 10 Einzelfractionen; von diesen lieferten nur die drei letzten direkt sehr schwache Krystallisationen (Schmp. 141°, also Reste von Metasaccharin), alle übrigen blieben bisher, bei monatelanger Aufbewahrung über Ätzkali sirupös und keine reagierte auf Impfung mit Isosaccharin. Die oben beschriebene dreibasische Säure muß also einer neuen Saccharinsäure entstammen und zwar auch dann, wenn sie bei genauerem Vergleiche sich als identisch erweisen sollte mit der früher charakterisierten  $\alpha, \gamma$ -Dioxypropan- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure; im letzteren Falle müßte die neue Saccharinsäure von dem altbekannten Isosaccharin sich unterscheiden durch die Stellung des  $\alpha$ -Hydroxyls oder ihr Carboxyl müßte am entgegengesetzten Ende stehen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1239 [1907].

**Niederschlag B** (vergl. oben) wurde zunächst mittelst Oxalsäure in freie Säure verwandelt und diese, da sie nicht direkt kristallisierte, in das saure Kaliumsalz, dessen konzentrierte Lösung schon beim Verdampfen auf dem Wasserbade Krystalle abzusetzen begann; diese erwiesen sich als das saure Kaliumsalz der *l*-Weinsäure:

I. 0.209 g vakuumtr. Sbst.: 0.275 g  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ , entspr. K 21.21. Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$ : 20.81.

II. 1.233 g Sbst. mit KOH neutralisiert und bei Verdünnung 1:30 versetzt mit ber.  $\text{CaCl}_2$  lieferten über Nacht prächtige Warzen von langgestreckten Säulen des Calciumsalzes in fast quantitativer Ausbeute. 0.2146 g vakuumtr. Sbst.: 0.0468 g  $\text{CaO}$ , entspr. Ca 15.59. Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 15.42.

III. 0.2502 g Säure (bereitet aus Calciumsalz) in 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  im 2-dm-Rohr gaben  $\alpha = -0.433^\circ$ , folglich  $[\alpha]_{\text{D}} = -12.98^\circ$ ; nach der Formel von Landolt<sup>1)</sup> ist für Weinsäure bei dieser Konzentration  $[\alpha]_{\text{D}} = -12.8^\circ$ .

IV. Die Säure gibt tadellos die Resorcin-Schwefelsäure-Reaktion<sup>2)</sup>.

Auf Grund der Ausbeute von saurem Kaliumsalz ist zu vermuten, daß die Stammsubstanz der *l*-Weinsäure zu etwa 5% im »Auszug II« enthalten ist. Sollte es sich wirklich um eine Trioxybuttersäure handeln, so dürfte diese mit der Milchsäure auch in den »Auszug I« übergegangen sein, weshalb letzterer demnächst darauf untersucht werden soll.

In den Mutterlaugen der hier bestimmt nachgewiesenen Oxydationsprodukte steckt selbstverständlich noch eine ganze Anzahl anderer mehrbasischer Säuren, deren Untersuchung aber noch einige Zeit beansprucht.

Die Oxydation von Auszug III und die Verarbeitung der entstandenen Produkte wurde genau in gleicher Weise durchgeführt; sie ergab vorläufig das gleiche saure Calcium- und Kalium-Salz wie bei II, aber in etwas geringerer Ausbeute.

Oxydation von Auszug IV. Je 10 g zäher Säuresirup und 3 Tle. verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) im Kölbchen und Wasserbade auf  $35^\circ$  gebracht, entwickeln bald nitrose Gase; nach ca. 12 Stunden wird die Temperatur auf  $45^\circ$  gesteigert und nach 24 Stunden ist die Oxydation beendet. Eine größere Anzahl von Oxydationsmischungen wird dann vereinigt und gemäß den Angaben oben bei  $40-45^\circ$  verdunstet bis zum (fast salpetersäurefreien) dicken Sirup. Dieser wird mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnt (Lösung ca. 1:4) und eine Probe davon mit *n*-Lauge (Tüpfelprobe!) titriert; hieraus berechnet man das zur Neutralisation der Hauptmenge erforderliche Calciumcarbonat und fügt von letzterem zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 1075 [1873].

<sup>2)</sup> Mohler, Bull. soc. [3] 4, 728.

der etwas verdünnten Hauptlösung solange hinzu, bis deutlich Calcium in der Lösung nachweisbar ist. Hierauf beseitigt man das gefällte Oxalat durch Abnutschen, neutralisiert die Lösung weiter mit dem Calciumcarbonat und kocht sie schließlich 1½ Stunden mit einem mäßigen Überschusse desselben. Dabei scheidet sich sehr schwer lösliches Calciumsalz aus und dieser Niederschlag A vermehrt sich noch beim Abkühlen der Mischung.

Deshalb wird erst nach völligem Erkalten abgenutscht und A mit Wasser gewaschen; aus A ist nach Beseitigung von  $\frac{2}{3}$  seines Calciumgehaltes<sup>1)</sup> kein kristallisiertes saures Calciumsalz zu gewinnen, wie dies bei Auszug II und III der Fall war. Das Filtrat von A vermischt man allmählich mit 20 Gewichtsprozent Alkohol, wodurch sofort voluminöser Niederschlag B entsteht, welchen man erst nach 24-stündigem Stehenlassen abnutscht, mit 20-prozentigem Alkohol auswäscht, dann noch feucht in eine Schale bringt, mit 50-prozentigem Alkohol verrührt und nach einigen Stunden abermals absaugt unter Waschen mit 50- und 95-prozentigem Alkohol, um die letzten Reste etwa anhaftenden Nitrats zu beseitigen. Im luft- oder vakuumtrocknen Niederschlage B bestimmt man hierauf den Calciumgehalt, die Hauptmenge wird durch die berechnete Oxalsäure zerlegt und die Säurelösung durch Kochen mit Zinkcarbonat in Zinksalz verwandelt: Schon beim Kochen schlägt sich auf dem überschüssigen Zinkcarbonat eine erhebliche Menge schwer löslichen, aber amorphen Zinksalzes nieder; die heiß filtrierte Salzlösung wird soweit verdampft, daß ihr Gewicht zu jenem des verarbeiteten Niederschlages B sich verhält wie 5:1. Beim Erkalten entstehen dann bald harte Krystallwäzchen, wesentlich vermehrt durch Reiben, vollständig aber erst innerhalb 48 Stunden ausfallend. Dieses Zinksalz ist leicht absaugbar und dabei mit Wasser auszuwaschen; es läßt sich aber nicht völlig zerlegen durch Schwefelwasserstoff; behufs Gewinnung der Säure muß man vielmehr das mit 20 Teilen Wasser übergossene Salz mit der (aus einer Zinkbestimmung) berechneten Menge Oxalsäure versetzen; nach 24-stündigem Stehenlassen (häufig umschütteln!) wird das fast quantitativ gefällte Zinkoxalat abgetrennt, die Säurelösung zum dünnen Sirup verdampft und die leicht krystallisierende Säure (meist Büschel von kleinen Säulchen, vereinzelt Täfelchen) noch einmal aus Wasser unkrystallisiert; sie ist schwach rechtsdrehend, Schmp. 159—160°, Formel  $C_6H_{10}O_7$ , mit keiner der bisher bekannten metameren Säuren identisch.

I. 0.1702 g vakuumtr. Sbst.: 0.2319 g  $CO_2$ , 0.0879 g  $H_2O$ . Gef. C 37.16, H 5.78. Ber. für  $C_6H_{10}O_7$ : C 37.10, H 5.19.

II. 0.2233 g vakuumtr. Sbst. + Phenolphthalein verbrauchen 22.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, ber. 23 ccm; dabei keine Andeutung von Lactonbindung. (Unterschied von Parasaccharon, welches den gleichen Schmelzpunkt hat.)

III. 1 Teil Säure, mit Kalilauge neutralisiert, verdünnt auf 1:25 und versetzt mit dem berechneten Zinksulfat (1:5) liefert langsam harte Krusten von dichten Wäzchen des Zinksalzes<sup>2)</sup>:

<sup>1)</sup> selbstverständlich unter Berücksichtigung des beigemengten Carbonates.

<sup>2)</sup> Zum Vergleiche habe ich das früher (diese Berichte **37**, 3614 [1904]) nicht dargestellte Zinksalz der Parasaccharonsäure bereitet: Unter gleichen Bedingungen wie oben wesentlich raschere Ausscheidung, harte, leicht

0.203 g lufttr. Subst. verlieren bei 100° rasch 0.044 g oder 21.67% H<sub>2</sub>O und geben 0.049 g ZnO entsprechend 19.39% Zn; ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn.4H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 21.87, Zn 19.85. — 0.2449 g lufttr. Subst.: 0.1915 g CO<sub>2</sub>, 0.1115 g H<sub>2</sub>O entsprechend C 21.33, H 5.09; ber. C 21.85, H 4.89.

IV. Aus neutraler Kaliumsalzlösung 1:100, versetzt mit dem berechneten Chlorcalcium 1:10 beginnt schon nach wenigen Minuten das Calciumsalz zu kristallisieren; bei 12-stündigem ruhigem Stehenlassen nahezu quantitative Abscheidung (prächtige Säulenbüschel)<sup>3)</sup>:

0.4837 g lufttr. Subst. bei 105° 0.1086 g H<sub>2</sub>O oder 22.47%. — 0.1955 g bei 105° getr. Subst. (unter Neigung zum Versprühen) 0.0438 g CaO entsprechend Ca 16.02. Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Ca.5H<sub>2</sub>O: Verlust von 4H<sub>2</sub>O 22.36; für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Ca.H<sub>2</sub>O: Ca 16.04.

V. Kaliumsalzlösung (1:100) + ber. Kupfersulfat (1:10), sofort Beginn einer feinkörnigen, sehr hellblauen Krystallisation des Kupfersalzes:

0.3226 g lufttr. Subst. verlieren bei 110° rasch 0.0758 g oder 23.50% H<sub>2</sub>O, beim Glühen (vorsichtig wegen Neigung zum Versprühen!) 0.0736 g CuO entsprechend Cu 18.23. Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Cu.5H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 26.06, Cu 18.40.

VI. Kaliumsalzlösung (1:100) gibt mit Cadmiumchlorid langsam prächtige Säulenwarzen des Cadmiumsalzes.

Die Ausbeute an der hier beschriebenen Säure ist eine recht geringe, so daß von ihrer (saccharinartigen) Stammsubstanz kaum mehr als 5 oder höchstens 10 % in dem »Auszug IV« enthalten sein dürften; in den Mutterlaugen habe ich aber schon zwei weitere kristallisierbare Zinksalze aufgefunden und bei einigen Fraktionen, welche anfänglich gar keine kristallisierbaren Metallsalze liefern wollten, leistete die Chininsalzmethode gute Dienste. Es wurden zunächst die gut kristallisierenden und leicht zu reinigenden Chininsalze gewonnen, aus diesen die Alkalisalze bereitet und mittels dieser waren dann auch kristallisierte Metallsalzfällungen zu erzielen. Genauere Angaben hierüber folgen später; insbesondere sind jetzt auch in jedem Einzelfalle — wegen der wachsenden Zahl der metameren Verbindungen — genauere Bestimmungen des Drehungsvermögens nötig, dazu gehört aber, weil  $[\alpha]_D$  zumeist ziemlich klein ist, eine größere

---

spaltbare Kügelchen ohne deutlich erkennbare Einzelform, sehr langsam konstantes Gewicht annehmend, bei 110° nur 3.4% H<sub>2</sub>O verlierend, mit 22.77% Zn. Ber. für 2(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn).3H<sub>2</sub>O: Verlust von 1H<sub>2</sub>O: 3.17, Zn 22.99.

<sup>3)</sup> Parasaccharonsaures Calcium ist erheblich löslicher; Kaliumsalzlösung 1:50 lieferte nach Zusatz des berechneten Chlorcalciums über Nacht nur wenige Würzchen von ganz anderem Aussehen, als die oben beschriebenen.

Menge von Substanz, als ich bisher hatte; ferner ist, soweit als möglich, die Konstitution der neu aufgefundenen Säuren aufzuklären. Gleichzeitig ist ferner die analoge, oxydative Untersuchung der Produkte aus *d*-Glucose und Calciumhydroxyd in Angriff genommen.

**Anhang.** Von der Trioxyadipinsäure aus Metasaccharium habe ich früher (diese Berichte 18, 1556 [1885]) eine Anzahl von Salzen untersucht, damals aber keine Krystallwasserbestimmungen ausgeführt. Diese wurden jetzt (behufs Vergleich mit der obigen neuen Säure  $C_6H_8O_7$ ) nachgeholt, dabei aber beim Calcium- und Zinksalz kleine Abweichungen von den damaligen Resultaten beobachtet.

**Calciumsalz.** Alkalisalzlösung (1:100) + ber. Chlorcalcium (1:10): sofort reichliche Krystallisation; das lufttrockne Salz verliert bei  $110^\circ$  rasch ca. 20 % Krystallwasser, den Rest aber auch bei 5-stündigem Erhitzen nur unvollständig; aus dem Metallgehalt ergibt sich die Formel  $C_6H_8O_7Ca \cdot 5H_2O$  (früher  $4H_2O$ ): 0.3324 g lufttr. Subst. bei  $110^\circ$  0.0812 g oder 24.43 %  $H_2O$ , beim Glühen (ohne Versprühen) 0.0576 g  $CaO$  entsprechend Ca 12.39 %. — 0.4358 g desgl. bei  $110^\circ$  0.1082 g oder 24.83 %  $H_2O$ , beim Glühen 0.0758 g  $CaO$  entspr. Ca 12.44. Ber. für  $C_6H_8O_7Ca \cdot 5H_2O$ :  $H_2O$  27.95, Ca 12.45 %.

**Zinksalz.** Kaliumsalzlösung (1:50) + ber. Zinksulfat (1:5), sofort Beginn der krystallinischen Fällung, welche nach dem Auswaschen nur langsam konstantes Gewicht erreicht: 0.3735 g lufttr. Subst. bei  $110^\circ$  0.0358 g oder 9.58 %  $H_2O$ , beim Glühen 0.0923 g  $ZnO$  entsprechend Zn 19.85, also  $C_6H_8O_7Zn \cdot 4H_2O$  mit Zn 19.85; der Wasserverlust von 9.58 % entspricht nicht ganz 2 Mol. (ber. 10.94). [Frühere Formel  $2C_6H_8O_7Zn \cdot 7H_2O$ .]

**Kupfersalz.** Kaliumsalzlösung (1:100) + ber. Kupfersulfat (1:10), sofort Beginn der Ausscheidung, nach 2 Stunden filtrierbar, langsam konstantes Gewicht erreichend, bei  $110^\circ$  die Hauptmenge des Wassers rasch, den Rest aber schwer verlierend: 0.2278 g lufttr. Subst. bei  $110^\circ$  0.0414 g oder 18.17 %  $H_2O$ , beim Glühen 0.0554 g  $CuO$  entspr. Cu 19.43 %. Ber. für  $C_6H_8O_7Cu \cdot 4H_2O$ :  $H_2O$  21.99, Cu 19.41 %.