

## 60. H. Killiani: Neues aus der Zucker-Chemie.

## (III. Mitteilung.)

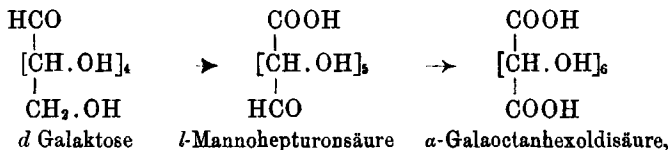
[Aus dem Chem. Institut der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 4. Januar 1922.)

I.  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure.

(Auszug aus der Dissertation von Hrn. Aug. Wingler.)

E. Fischer widmete einen hervorragenden Abschnitt seiner »Zucker-Synthesen« der Aufgabe, kohlenstoff-reichere Aldosen zu gewinnen, indem er an den Stammzucker Blausäure anlagerte und die durch darauffolgende Hydrolyse gewonnenen Lactone mittels Natrium-amalgams und verd. Schwefelsäure in Zucker umwandelte — ein Verfahren, das durch mehrfache Wiederholung schließlich zu einer wesentlichen Verlängerung der ursprünglichen C-Kette führte, wobei jedoch diese Anlagerung von neuen C-Atomen (und deren Radikalen) naturgemäß immer nach der gleichen Richtung mit Bezug auf den Ausgangszucker einsetzte. Es erschien mir nun von Interesse, wenigstens die erste Phase dieser Reaktionsfolge, das ist die Cyanhydrin-Synthese, auch einmal anzuwenden auf das entgegengesetzte Ende des Moleküls, wozu günstige Gelegenheit geboten war durch die jetzt wesentlich erleichterte Beschaffbarkeit der *l*-Mannohepturonsäure<sup>1)</sup>:



und dies hat sich gelohnt, denn das Endprodukt, dessen Darstellung und genauere Untersuchung Hr. cand. chem. Wingler besorgte, zeigt ganz interessante Eigenschaften.

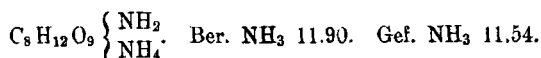
Je 1 Tl. feinst verriebenes Lacton der *l*-Mannohepturonsäure in konischem Kolben + 1 Tl. Wasser + 1.2  $\times$  ber. Menge einer etwa 30-proz. Blausäure von genau ermitteltem Gehalte + 1.2  $\times$  ber. 10-proz. Ammoniak (ber. für Lacton  $\rightarrow$   $\text{NH}_4$ -Salz!) liefern nach Festbinden des Stopfens bei leichtem Umschwenken zunächst klare Lösung; nach wenigen Minuten beginnt unter schwacher Wärmeentwicklung und Gelbfärbung die Abscheidung des Produktes A, so daß nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ein dicker Brei entstanden ist; zur Vollendung der Reaktion erscheint jedoch 48-stündiges Stehenlassen angezeigt. Dann wird abgesaugt

<sup>1)</sup> B. 55, 86 [1922].

unter Waschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Fehling-Reaktion<sup>1)</sup> und nötigenfalls über Schwefelsäure (ohne Vakuum) getrocknet; Ausbeute etwa 60 % der Theorie. Die Mutterlauge B (nebst Waschwasser) läßt man zweckmäßig noch 2—3 Tage im verschlossenen Kolben stehen, wodurch dieselbe zwar keine Ausscheidung mehr liefert, aber zur nachherigen Verarbeitung auf weitere Mengen der gewünschten zweibasischen Säure geeignet gemacht wird.

Produkt A ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, von viel heißem Wasser wird es ganz gelöst, aber unter Ammoniak-Entwicklung, so daß ein Umkrystallisieren unmöglich wird; für die Analyse wurde deshalb ein besonderes Präparat bei größerer Verdünnung hergestellt: Eine Lösung von 1 Tl. Aldehyd-Lacton in 5 Tln. heißen Wassers blieb bei einstündigem Erkaltenlassen noch klar; dann wurden Blausäure sowie Ammoniak im Verhältnis wie oben zugefügt; diese Mischung hatte sich über Nacht nur schwach gelb gefärbt ohne irgend welche Fällung; Reiben der Wand oder auch einfaches Umschwenken veranlaßte aber Krystallisation (mikroskop. Blättchen), in zwei weiteren Stunden in genügender Menge. Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene, lufttrockne Substanz verfärbt sich gegen 180° und schmilzt gegen 192° unter starker Zersetzung; sie entwickelt mit Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak, jedoch wesentlich mehr beim Erhitzen.

0.2062 g lufttr. Subst. mit Kalilauge destilliert, ergaben 0.0238 g NH<sub>3</sub> (maßanalyt. bestimmt).



Hieraus sowie aus dem Verhalten zu Kalilauge folgt, daß das Amid-Ammoniumsalz der zweibasischen Säure vorliegt, wobei jedenfalls das —CO.NH<sub>2</sub> dem —C≡N der in Reaktion getretenen Blausäure entstammt.

Zur Verseifung des nach der ersten Vorschrift in größerer Menge gewonnenen Produktes A darf Barythydrat nicht verwendet werden, weil das entstehende Bariumsalz sich auch in kochendem Wasser äußerst schwer auflöst und deshalb sehr schlimmes Stoßen veranlaßt; glücklicherweise bietet aber in diesem Falle Kalilauge einen sehr gut brauchbaren Ersatz, weil das neutrale Kaliumsalz der zweibasischen Säure in heißem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem dagegen schwer löslich ist und sich bei richtiger Konzentration in Form harter Körner abscheidet; dabei muß man freilich bei der gesondert zu verarbeitenden Mutterlauge B einen anderen Nachteil mit in Kauf

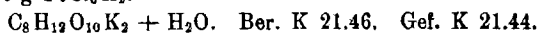
<sup>1)</sup> Prüfung auf kleine Reste der Aldehydsäure!

nehmen: Sehr starke Verfärbung und Bildung schmieriger Nebenprodukte, offenbar, weil diese Mutterlauge noch eine erhebliche Menge von nicht hydrolysiertem Cyanhydrin enthält, das durch die kochende Lauge, ähnlich wie das analoge Produkt aus Lävulose<sup>1)</sup>, zum Teil wieder aufgespalten wird in Zucker nebst Blausäure.

A kocht man mit dem berechneten Volumen  $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 3 Stdn. unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers; bei B ist unter sonst gleichen Bedingungen 4—5-stündiges Kochen nötig. Die Mischung aus A wird schließlich auf  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens verdampft, diejenige aus B etwas weiter; A liefert bei eintägigem Stehenlassen der konzentrierten Lösung 75—80 % an lufttrocknem, körnig-krystallinischem, neutralem Kaliumsalze, B noch etwa  $\frac{1}{4}$  der oben angegebenen Menge. Dieses Salz diente als Ausgangsmaterial für alle weiteren Verbindungen.

Neutrales Kaliumsalz: Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, mikroskopische, glänzende Blättchen, löslich in 10 Tln. heißen Wassers, nahezu unlöslich in Alkohol.

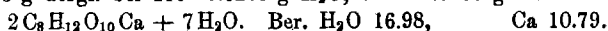
0.1540 g lufttr. Sbst. bei 100° nur 0.0008 g H<sub>2</sub>O verlierend. — 0.1522 g Sbst.: 0.2036 g PtCl<sub>6</sub>K<sub>2</sub>.



Wenig oberhalb 100° beginnt Zersetzung.

Calciumsalz: Kaliumsalz-Lösung 1:40 heiß bereitet, nach dem Erkalten + ber. 10-proz. Chlorcalcium-Lösung, sehr rasch Beginn einer Krystallisation, dichte Körner-Warzen, nach 6 Stdn. fast quantitative Fällung; das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Salz nimmt an der Luft sehr langsam (in 2—3 Tagen) konstantes Gewicht an.

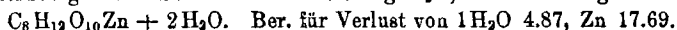
0.2290 g lufttr. Sbst. bei 105° 0.0386 g H<sub>2</sub>O, dann 0.0350 g CaO. — 0.1655 g desgl. bei 110° 0.0279 g H<sub>2</sub>O, dann 0.0255 g CaO.



Gef. > 16.86, 16.86, > 10.92, 11.01.

Zinksalz: Kaliumsalz-Lösung 1:20, heiß bereitet, nach dem Erkalten + ber. 10-proz. Zinknitrat-Lösung, nach  $\frac{1}{4}$  Stde. Beginn der Ausscheidung, mikroskopisch kugelige Aggregate, in 12 Stdn. reichlich geworden, nach Absaugen und Auswaschen rasch konstant werdend an der Luft.

0.2468 g lufttr. Sbst. bei 110°: 0.012 g H<sub>2</sub>O, dann 0.0538 g ZnO.



Gef. > 4.86, > 17.51.

Cadmiumsalz: Kaliumsalz-Konzentration wie bei Zink, mit ber. 10-proz. Chlorcadmium → Körnerkrusten, nach 6 Stdn. abgesaugt, gewaschen, rasch lufttrocken werdend.

<sup>1)</sup> B. 19, 222, 1914 [1886].

0.4195 g lufttr. Sbst. bei 100°: 0.0809 g H<sub>2</sub>O, dann 0.2158 g CdNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Cd + 5 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 19.14, Cd 23.88.  
Gef. » 19.28, » 23.75.

Bleisalz: Aus Kaliumsalz-Lösung 1:300 mittels Bleiacetats flockiger Niederschlag, in 2 Tagen körnig werdend, ohne Krystallwasser.

Neutrales Chinin-Salz: Kaliumsalz-Lösung 1:600 + ber. saccharinsaures Chinin<sup>2)</sup> (in Lösung 1:10) nach wenigen Minuten kleine, glänzende Nadelchen, rasch vermehrt, nach 2 Stdn. absaugbar; Schmp. 201°.

0.1934 g lufttr. Sbst. bei 105°: 0.0114 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>, 2Chinin + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.56. Gef. H<sub>2</sub>O 5.89.

Neutrales Brucin-Salz: Bereitet aus freier Säure + ber. Brucin; mikroskopische Nadeln oder zugespitzte Säulchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

0.1482 g lufttr. Sbst. bei 100°: 0.0200 g H<sub>2</sub>O. — 0.2630 g desgl. 0.0348 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>, 2Brucin + 9 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 13.28. Gef. H<sub>2</sub>O 13.50, 13.23.

Das bei 100° getrocknete Salz schmilzt bei 170–171° unter Zersetzung.

Entfernt man aus einem der Salze in geeigneter Weise das Metall, so kann man je nach den Bedingungen die  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure 1. als solche oder 2. als Lactonsäure oder 3. in Form ihres Doppellactons abscheiden.

Zu 1.: Genau abgewogenes Calciumsalz wurde mit <sup>2</sup>/<sub>3</sub> der berechneten <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Oxalsäure etwa 1 Stde. kräftig geschüttelt, in der abgessaugten Lösung waren dann nur mehr verschwindend geringe Spuren von Calcium, in ihr entstanden nach kurzer Zeit (bei mäßiger freiwilliger Verdunstung) schön ausgebildete, prismatische Tafeln, stark vermehrt durch weitere Verdunstung im Vakuum über Schwefelsäure; sogar in heißem Wasser sehr schwer löslich (in etwa 70 Tln.), also nach dieser Richtung ein Analogon der Schleimsäure; kein eigentlicher Schmelzpunkt: bei etwa 190° Verfärbung, bei 200° anscheinend ganz zersetzt ohne Abschmelzen.

0.1010 g lufttr. Sbst. bei 100° rasch 0.0120 g H<sub>2</sub>O. — 0.1437 g desgl. + 1 Tr. Phenol-phthalein verbrauchten 9.25 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. Lauge.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 11.77, Äquiv.-Gew. 153.09.  
(zweibasisch) Gef. » 11.88, » 153.80.

Erhitzt man die freie Säure mit 0.2 Tln. 20-proz. Salzsäure nur 5 Min. in kochendem Wasser und verdunstet dann im Vakuum über festem Ätzkali bis zur Trockne, so reagiert der Rückstand nicht mehr sauer, weil das unten zu beschreibende Doppellacton entstanden ist.

<sup>1)</sup> Ausführung nach B. 49, 720 [1916].

<sup>2)</sup> B. 55, 94 Anm. [1922].

Zu 2.: Die Lactonsäure (= Monolacton) gewinnt man am besten aus dem Bleisalz + H<sub>2</sub>O + SH<sub>2</sub> und Verdunstung des Filtrates bei 60—70°; leicht krystallisierend in gut ausgebildeten, mikroskopischen, schlanken Prismen, in Wasser viel leichter löslich, als die freie zweibasische Säure (1 Tl. Monolacton glatt löslich in 15 Tln. heißen Wassers); kein Schmelzpunkt.

0.1006 g vak.-trochn. Sbst. + 1 Tropf. Phenol-phthalein verbrauchten kalt anfangs rasch, gegen Schluß langsam 5.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, beim folgenden Erwärmen auf dem Wasserbade aber noch weitere 2.2 ccm, im ganzen 7.8 ccm. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> (2 Äquiv.) 7.98 ccm.

Zu 3.: Doppellacton: 7.6 g Calciumsalz + 1.2  $\times$  ber. Volumen 20-proz. Salzsäure, verdünnt auf 150 ccm und erwärmt bis zur klaren Lösung, dann bei 55° verdunstet auf  $\frac{1}{3}$  Vol., lieferten schon hierbei etwas Krystalle, stark vermehrt bei weiterem Verdunsten, prächtig ausgebildete, kurze, flächenreiche Prismen, äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, auch noch schwer in heißem (etwa 1:50), ganz neutral, ohne Krystallwasser, bei 200° sich zersetzend ohne Abschmelzen, wegen seiner Schwerlöslichkeit natürlich auch leicht gewinnbar direkt aus dem Kaliumsalz (mittels Salzsäure); Ausbeute etwa 93% der Theorie.

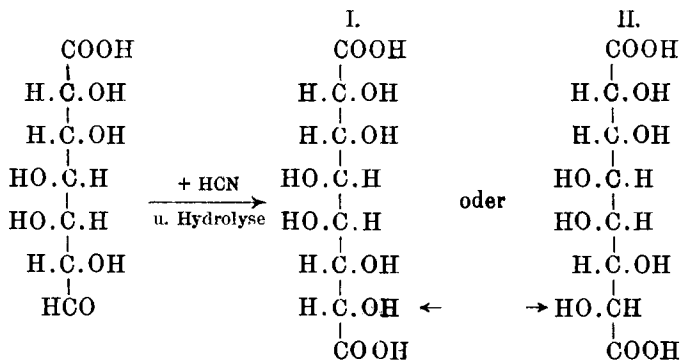
0.2235 g vak.-trochn. Sbst. 0.3352 g CO<sub>2</sub>, 0.0912 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 41.02, H 4.31.

Gef. > 40.91, > 4.57.

Mit Fehlingscher Lösung gibt das Doppellacton keine Reaktion, was geprüft wurde wegen des Vergleichs mit dem Doppellacton der *l*-Mannozuckersäure.

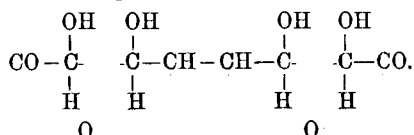
Bezüglich der Konfiguration der  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure bestanden zwei Möglichkeiten (I. oder II.):



I. muß wegen des völlig symmetrischen Aufbaues optisch-inaktiv sein, II. dagegen aktiv; zweierlei Produkte wurden überhaupt nicht

aufgefunden und das oben beschriebene ist inaktiv, entspricht also I.

Untersucht wurden zu diesem Zweck, jeweils im 2-dm-Rohr a) das neutrale Kaliumsalz in Wasser (5-proz.), b) Kaliumsalz, in Salzsäure gelöst, kalt sowie nach vorherigem Erwärmen, c) das Monolacton in 1-proz. Lösung, d) das Doppellacton bei gleicher Konzentration → in keinem Falle auch nur eine Andeutung von Drehung. Das Doppellacton muß folglich sein:



Da ich vor kurzem Anlaß hatte, den Aldehyd Charakter der sog. »Aldehyd galactonsäure« zu bezweifeln, in dem Sinne, daß sie etwa eine  $\alpha$ -Keton-Säure sein könnte<sup>1)</sup>, wurde mit besonderer Sorgfalt geprüft, ob die daraus durch Cyanhydrin-Synthese erzeugte zweibasische Säure beim Kochen mit Wasser  $\text{CO}_2$  abspaltet, mit völlig negativem Ergebnisse unter glatter Rückgewinnung von unverändertem Doppellacton.

Letzteres liefert endlich leicht ein Doppel-Phenyl-hydrazid: 1 Tl. Doppellacton in 70 Tln. heißen Wassers gelöst, dann vermischt mit der berechneten Menge Phenyl-hydrazin und ebensoviel 50-proz. Essigsäure gaben sofort schwache Krystallisation (rein weiße, mikroskopische Blättchen), zu deren Vollendung 1 Stde. in kochendem Wasser erhitzt wurde; fast unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, desgleichen in Pyridin, Schmp. 285—286° (von 250° an verflücht).

0.1806 g vak.-trockn. Stbst.: 21.3 ccm N (29°, 746 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4$ . Ber. N 12.44. Gef. N 12.49.

Beim längeren Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure sollte die  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure (voraussichtlich nach vorheriger Umwandlung in das Doppellacton) Korksäure liefern; die letztere ließ sich jedoch bisher aus der Reaktionsmischung nicht gewinnen; es entsteht vielmehr als Hauptprodukt eine (anscheinend) amorphe Säure mit C-Doppelbindung (starke Reduktion von Permanganat in Sodalösung!); einen solchen Fall habe ich selbst schon bei der Reduktion des Saccharons beobachtet<sup>2)</sup>.

## II. Über *l*-Mannohepturonsäure.

(Auszug aus der Dissertation des Hrn. Aug. Wingler.)

Hr. Wingler hat neuerdings das seinerzeit schon von mir beschriebene Phenyl-hydrazon<sup>3)</sup> nochmals dargestellt unter Bestätigung

<sup>1)</sup> B. 55, 87 [1922].    <sup>2)</sup> A. 218, 368 [1883].    <sup>3)</sup> B. 22, 1385 [1889].

meiner alten Angaben, außerdem aber noch ein Phenyl-hydrason-Phenyl-hydrazid (I.) und ein Phenyl-osazon-Phenyl-hydrazid (II.) gewonnen.

I. erhält man aus 1 Tl. Lacton der *l*-Mannohepturonsäure, gelöst in 10 Tln. heißen Wassers, nach völligem Erkalten versetzt mit 4 Mol. Phenyl-hydrazin + gleichem Vol. 50-proz. Essigsäure und eintägigem Stehenlassen, zunächst in Form eines gelbweißen, amorphen Breies; man saugt möglichst weit ab, wäscht zuerst mit Alkohol, schließlich mit Äther, wodurch das Produkt fast ganz weiß wird. Behufs völliger Reinigung wird es in einem Gemisch von 2 Tln. Pyridin + 1 Tl. Methylalkohol heiß gelöst und durch vorsichtige Sättigung mit Wasser zur Ausscheidung veranlaßt; man erhält so in 1—2 Tagen weiße, mikroskopische Blättchen (vielfach in Würzchen), jetzt leicht abzusaugen, mit Alkohol, dann mit Äther zu waschen. Schmp. 199°.

0.1288 g vak.-trochn. Stbst.: 16.0 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_{24}O_6N_4$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.91.

Zur Gewinnung von II. wurde 1 Tl. Aldehyd-Lacton in 50 Tln. Wasser gelöst und nach Zugabe von 4 Mol. Phenyl-hydrazin nebst ebensogroßem Vol. 50-proz. Essigsäure 4 Stdn. am Rückfluß in kochendem Wasser erhitzt; nach dem Erkalten wurde das voluminöse, bräunlich-gelbe Produkt abgesaugt, mit Wasser und dann mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus warmem Pyridin und nachträgliche Sättigung mit Wasser bekam man rein gelbe Nadeln vom Schmp. 203—204°, weder in Wasser, noch in Alkohol merklich löslich.

0.128 g vak.-trochn. Stbst.: 19.6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{25}H_{28}O_5N_6$ . Ber. N 17.07. Gef. N 17.17.

*p*-Nitrophenyl-hydrason: 1 Tl. *l*-Mannohepturonsäurelacton in 5 Tln. Wasser heiß gelöst, nach dem Erkalten + 1 Mol. salzsaures *p*-Nitrophenyl-hydrazin (frisch umkrystallisiert) innerhalb 2 Stdn. dicker Gallertbrei; Produkt, nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser, sowie Trocknen im Vakuum, aufgenommen in wenig warmem Pyridin; nach dem Erkalten + einige Tropfen Benzol; lange, intensiv gelbe, derbe Nadeln, erst nach 24 Stdn. abgesaugt, mit [gl. Vol. Pyridin + Benzol] gewaschen, zuerst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen 167° unter Zersetzung, leicht löslich in heißem Wasser, daraus aber in Gallertform sich abscheidend.

0.101 g Stbst.: 11.2 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{12}H_{15}O_6N_3$ . Ber. N 12.32. Gef. N 12.45.

Semicarbazon: 1 Tl. Lacton in 5 Tln. Wasser heiß gelöst, nach dem Erkalten + ber. Semicarbazid-Chlorhydrat + äquiv. Natriumacetat in 5 ccm

Wasser, weder beim Stehenlassen, noch bei 1-stündigem Erhitzen im Wasserbade Ausscheidung, dann auf kleines Volumen verdampft und schließlich im Vakuum zum dicken Sirup konzentriert; dieser lieferte beim Anrühren mit wenig 95-proz. Alkohol Krystalle, die sich innerhalb 24 Stdn. wesentlich vermehrten; Aufstreichen auf Ton und Beträpfeln mit 50-proz. Alkohol beseitigte das Chlornatrium, nochmalige Auflösung in wenig heißem Wasser und Sättigung mit Alkohol ergab reines Produkt: mikroskopische, flache, keilförmige Kryställchen; Schmp. 174—175° unter Zersetzung, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, nahezu unlöslich in Alkohol.

0.1904 g vak.-trochn. Sbst.: 0.2532 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

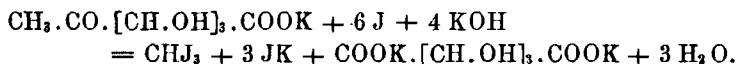
C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 36.49, H 4.98.

Gef. • 36.28, • 5.19.

Endlich wurde noch das Verhalten der *l*-Mannohepturon-säure zu Jod und Natronlauge nach Willstätter und Schudel<sup>1)</sup> geprüft: Die Säure verhielt sich auch hierbei genau wie eine Aldose; jedoch wird die Reaktion erst nach Ablauf einer Stunde vollständig:

0.1 g Lacton verbrauchten in 1/2 Stde. 7.9 ccm 1/10-n. Jodlösung, bei 1-stündigem Stehenlassen dagegen 9.62 ccm; ber. 9.70 ccm.

Von allgemeinem Interesse ist jedoch, daß auch Keto-Verbindungen der Zuckergruppe scheinbar gleichartig reagieren wenn in ihrem Molekül ein endständiges .CH<sub>2</sub> neben >CH.OH oder >C:O vorhanden ist, indem es dann zur Bildung von Jodoform kommt (ähnlich wie bei Milchsäure und Lävulinsäure); dies schließe ich aus dem Verhalten des kürzlich beschriebenen<sup>2)</sup> Ketorhamnon-lactons: 0.1 g desselben, von Hrn. Winkler vorschriftsmäßig behandelt, verbrauchten innerhalb 1 Stde. ebenfalls soviel 1/10-n. Jodlösung, als ob eine Aldose vorläge; da aber beim Ansäuern dieser Mischung eine schwache Ausscheidung entstand, in welcher ich sofort Jodoform vermutete, habe ich grundsätzlich den gleichen Versuch mit 1.175 g Lacton unter Anwendung von *n*-Jodlösung und 1/2-n. Kalilauge ausgeführt, um festzustellen, ob nicht pro Mol. Lacton weit mehr als 2 Atome Jod verbraucht werden und ob etwa neben Jodoform *l*-trioxy-glutarsaures Kalium entsteht; wäre letzteres der Fall, so müßte in meinem Rhamnose-Oxydationsprodukt das >C:O die 5-Stellung (statt 2-) einnehmen; der Verlauf der Jod-Reaktion wäre dann:



Beim Versuche wurden zunächst 6 Atome Jod pro Mol. rasch in 1/2 Stde. verbraucht unter anfänglich voluminöser Jodoform-Fällung; die hiervon abfiltrierte Lösung gab aber mit nochmal 6 Atomen

<sup>1)</sup> B. 51, 780 [1918].

<sup>2)</sup> B. 55, 83 [1922].



Jod pro Mol. einen weiteren Niederschlag von Jodoform unter baldigem, völligem Verschwinden der Färbung, welche das freie Jod veranlaßt; in der abermals filtrierten Lösung war andererseits keine Trioxy-glutarsäure nachzuweisen; höchst wahrscheinlich erfolgt also allmählich durch Oxydationsprozeß eine völlige Zertrümmerung des organischen Moleküls.

### III. Lacton-Bildung bei Polyoxysäuren.

Meine Absicht, die  $\beta$ -Galaheptonsäure vor ihrer Verwendung zur Oxydation in ihr Lacton zu verwandeln<sup>1)</sup>, ließ sich nicht verwirklichen: Einfaches Eindampfen mit stark verdünnter Salzsäure erzeugt gar keine Veränderung;  $3\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen (am Rückfluß) von 1 Tl.  $\beta$ -Säure mit je 33 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure, Verdampfen der farblos gebliebenen Lösung und völliges Austrocknen im Vakuum über Ätzkali liefert zwar einen Rückstand mit dem erniedrigten Schmp.  $120^\circ$  (gegenüber  $145^\circ$  beim Ausgangsmaterial), aber der etwaige Lacton-gehalt ist jedenfalls ein minimaler:

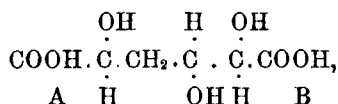
0.3162 g der Cl-freien, aber sehr stark sauer reagierenden Substanz + 1 Tropfen Phenol-phthalein verbrauchten ganz rasch 13.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge; ber. f.  $C_7H_{14}O_8$  13.98 ccm.

Demnach bestehen in dieser Richtung außerordentliche Verschiedenheiten unter den einzelnen Polyoxysäuren: Dis  $\alpha$ -Galaheptonsäure bildet von selbst ihr Lacton, die  $\beta$ -Säure zeigt nach B. 55, 99 keine Neigung hierzu. Salzsäure bewirkt mit überraschender Leichtigkeit die Lactonbildung bei der  $\alpha$ -Galaoctanhexoldisäure (s. oben) und nach Nefs Beschreibung<sup>2)</sup> bei der *d*-Mannonsäure; relativ leicht scheint nach meinem neuesten Versuche die Umwandlung auch zu erfolgen bei der *l*-Glykonsäure: 3.2 g zähklebriger Säure + 20 ccm Wasser + 3 Tropfen 20-proz. Salzsäure auf Wasserbad zum dicken Sirup verdampft; bei mehrtägigem Stehen an der Luft Warzen von langen Nadeln, die wohl aus dem Lacton bestehen; dagegen wird durch 3-stündiges Kochen mit 33 Tln.  $\frac{1}{10}$ -n. ClH (am Rückfluß) gar nicht verändert die Trioxy-adipinsäure aus Metasaccharin (durch Schmelzpunkt und Titration bewiesen), sowie die *d*-Glykonsäure (keine Krystallisationsfähigkeit des Rückstandes). Vermutlich spielen hierbei wieder Unterschiede in der Konfiguration eine Rolle; bei den Galaheptonsäuren wäre die Sachlage sogar scheinbar eine sehr einfache, da sich dieselben nur durch die Stellung des  $\alpha$ -OH voneinander unterscheiden: Bei der

<sup>1)</sup> B. 55, 100 [1922].    <sup>2)</sup> A. 403, 309 [1914].

$\alpha$ -Säure liegt der Lactonring links, das  $\alpha$ -OH dagegen rechts<sup>1)</sup>, bei der  $\beta$ -Säure dagegen ist sowohl das für ein  $\gamma$ -Lacton erforderliche OH als das  $\alpha$ -OH auf der gleichen Seite befindlich, so daß man geneigt sein könnte, sofort das  $\alpha$ -OH als sterisches Hindernis zu betrachten. Damit stimmt aber nicht überein der Fall der *d*- und *l*-Glykensäure, welche beide den  $\gamma$ -Lactonring und das  $\alpha$ -OH auf der gleichen Seite hätten. Andererseits paßt gut zu obiger Annahme die Konfiguration der *d*-Mannonsäure  $\rightarrow$  Lactonring rechts,  $\alpha$ -OH links, sowie die  $\alpha$ -Galaooctanhexoldisäure mit den beiden Lactonringen links und beiden  $\alpha$ -OH rechts. Sehr auffallend bleibt schließlich auch jetzt noch das einschlägige Verhalten der Trioxy-adipinsäure aus Metasaccharin:

Nach Nef<sup>2)</sup> soll sie sein:



worin nur das A-COOH ein  $\gamma$ -Lacton bilden könnte, während das hierbei (in obigem Sinne) in Frage kommende  $\alpha$ -OH auf der entgegengesetzten Seite stände.

Mit diesen Bemerkungen möchte ich die Anregung zu entsprechenden weiteren Beobachtungen und Erwägungen geben.

#### IV. $\beta$ -Galaheptonsäure + Salpetersäure.

E. Fischer hat behufs Darstellung der entsprechenden 2-basischen Säure diese Oxydation nach meiner seinerzeit für die  $\alpha$ -Verbindung gegebenen Vorschrift (in der Wärme) ausgeführt<sup>3)</sup> und dabei das gewünschte Produkt (über das krystallinisch-körnige Calciumsalz) nur als »sehr leicht löslichen sauren Sirup« erhalten. Das Monolacton dieser  $\beta$ -Galaheptanpentoldisäure besitzt aber sogar hervorragendes Krystallisationsvermögen und es läßt sich sehr leicht nach folgendem Verfahren gewinnen:

Je 1 g feinst verriebene krystallisierte  $\beta$ -Galaheptonsäure (in einer Portion höchstens 12 g) + je 1 ccm Salpetersäure 1.35 (mit 55 %) im »Oxydations-Kolben«<sup>4)</sup>, durch vorsichtiges Umschwenken

<sup>1)</sup> »links« und »rechts« beziehen sich hier durchweg auf die Schreibweise in E. Fischers Übersicht: B. 27, 3213 [1894].

<sup>2)</sup> A. 376, 84 [1910]. — Zufällig habe ich kürzlich entdeckt, daß *ibid.* S. 105 für das Ca-Salz einer anderen Trioxy-adipinsäure ganz unrichtige Zahlen angegeben sind: »Ber. Ca 22.4, gef. 22.2«. Diese Zahlen gelten für CaO und nicht für Ca.

<sup>3)</sup> A. 288, 155 [1895].

<sup>4)</sup> B. 55, 75 [1922].

oder Umrühren mit feinem Glasstabe gleichmäßig benetzt, Kühlwasser für jede Portion 250—300 ccm, bei Zimmertemperatur. Beginn der Reaktion nach 9 Stdn., beendet nach  $2\frac{1}{2}$  Tagen, schließlich die klare Mischung in Schale unter Nachspülen mit Minimum von Wasser und in (anfänglich schwaches, später möglichst starkes) Vakuum über Kalilauge 1:1<sup>1)</sup>, schon über Nacht reichliche Krystallisation; nach möglichst weitgehender Beseitigung der Salpetersäure wurde die dicke Masse mit wenig Wasser ( $\frac{1}{3}$  vom Volumen der verwendeten Salpetersäure) angerührt, nach 12-stündigem Stehenlassen in (mit Glasplatte) bedeckter Schale abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen und hierauf nach Wechsel der Saugflasche etwas reichlicher mit absolutem Alkohol. Die Krystalle (ganz derbe, zugespitzte Säulen, vielfach auch keilförmig aussehende Aggregate von solchen) reagieren sehr stark sauer, aber nicht auf Fehlingsche Lösung; Schmelzpunkt nicht bestimmbar: von 145° an Verfärbung, bis 180° immer dunkler werdend, ohne eigentliches Schmelzen; nach Analyse und Titration liegt das Monolacton  $C_7H_{10}O_8$  der  $\beta$ -Galaheptanpentoldisäure vor; Ausbeuts an Krystallisation I 42% der Theorie; die wäßrige Mutterlauge liefert bei neuer Verdunstung im Vakuum noch einige Prozente an gleichartiger Krystallisation II.

0.2540 g vak.-trockn. Subst.: 0.3501 g  $CO_2$ , 0.1089 g  $H_2O$ .

$C_7H_{10}O_8$ . Ber. C 37.84, H 4.54.

Gef. > 37.60, > 4.80.

0.4034 g Subst. + 1 Tropfen Phenol-phthalein verbrauchten kalt rasch 21 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, nachher sehr langsam noch 15.2 ccm, zusammen 36.2 ccm.

Äquiv.-Gew. Ber. 111.06. Gef. 111.5.

Eine heiß bereitete, mäßig verdünnte, wäßrige Lösung der Krystalle liefert nach langsamem Erkaltenlassen bei freiwilliger Verdunstung massige Krusten von prächtigen, flachen, aber sehr derben Säulen.

<sup>1)</sup> s. B. 51, 1624 Anm. [1918]. — Vergleichende Versuche haben mich neuerdings überzeugt, daß Kalilauge 1:1 sogar bei nur 10 mm Druck aus salpetersauren Lösungen (wie l. c. aus essigsäuren) nicht bloß die Säure, sondern auch sehr wesentlich Wasser anzieht; ihre Anwendung für diesen Zweck ist also entschieden der von festem Ätzkali vorzuziehen, und sie bedeutet namentlich zugleich eine recht wesentliche Ersparnis an KOH; die gleichzeitige Beschickung der Glocken mit konz. Schwefelsäure ist dabei ganz überflüssig; andererseits aber ist wichtig eine möglichst große Oberfläche der Lauge, weshalb ich jeweils 5—6 Schalen (Durchmesser 14 cm, Höhe 2.5 cm) mit nur je 0.5 cm hoher Laugenschicht mittels hineingestellter Glas-Dreifüße übereinander setze. Solche niedrige Schalen mit gleichen Dimensionen leisten mir seit vielen Jahren auch vorzügliche Dienste beim Trocknen mit Schwefelsäure, in diesem Falle mit Draht-Dreiecken.

Die Umwandlung in ein Doppellacton gelang nicht: 0.979 g Monolacton in 10 ccm *n*-ClH auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup verdampft, ergaben bei langsamem Erkalten und rubigem Stehenlassen neuerdings große Prismen, die sich zu  $\frac{1}{10}$ -*n*. Lauge genau verhielten wie das Ausgangsmateriel.

Die Salze dieser zweibasischen Säure scheinen nur sehr geringe Neigung zum Krystallisieren zu besitzen.

Die Endmutterlauge von der Gewinnung des Monolactons reduziert äußerst stark alkalische Kupferlösung, das hierdurch angedeutete Analogon der *l*-Mannohepturonsäure vermochte ich jedoch bisher nicht als solches zu fassen.

#### Anhang.

Hr. Bergmann hat mir durch Zusendung eines Korrekturabzuges in dankenswerter Weise vorzeitige Kenntnis verschafft von seiner neuesten Arbeit über Gluco-desose. Deren Inhalt hat mich veranlaßt, sofort den früher aus Meta- und Para-saccharin gewonnenen<sup>1)</sup> Zucker  $C_6H_{10}O_4$  zu prüfen auf a) Fichtenspan-Reaktion, b) Empfindlichkeit gegen warme Säure, c) Eisen-Eisessig-Schwefelsäure-Reaktion: a) und b) verliefen eindeutig positiv<sup>2)</sup>; bei c) erhält man gleich anfangs eine bläustichige Grünfärbung, die aber in bezug auf Intensität weit zurücksteht hinter der entsprechenden Digitoxose-Färbung, welche letztere überdies zuerst ein reines Blau darstellt und erst nach längerem Stehen allmählich in Grün übergeht; die Fichtenspan-Reaktion der Digitoxose hatte ich B. 48, 344 Anm. [1915] beschrieben.

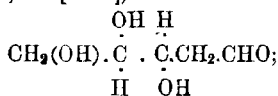
Nicht einverstanden bin ich mit Bergmanns neuer »Definition der Zuckerarten«, welche in allzu einseitiger Weise die Möglichkeit der Osazonbildung zur Haupteigenschaft der Zucker stempelt; dann würde z. B. der gewöhnliche Rohrzucker nicht mehr unter den »wissenschaftlichen« Zuckern aufzuführen sein, andererseits aber Verbindungen wie:



zu denselben gehören. In dieser Beziehung glaube ich (wie vermutlich die Mehrzahl der Sachkundigen) festhalten zu müssen an der Definition, welche ich immer in meiner Vorlesung gab: »Die einfachen

<sup>1)</sup> B. 35, 3531 [1902]; 38, 2669 [1905]; 40, 4294 [1907]; 41, 122 [1908].

<sup>2)</sup> Nach Nef (A. 376, 72 [1910]) sollte dieser Zucker sein:



er ist nach unserem Befunde (l. c.) optisch inaktiv.

Zucker sind hydroxylreiche Aldehyd- oder Keton-Alkohole (mit offener C-Kette); die nächst höheren Zuckerarten (wie Rohrzucker und Milchzucker) sind einfache oder gemischte Anhydride der ersteren«. In diese Definition ließe sich sogar der Glykolaldehyd einfügen, denn in bezug auf seine Molekulargröße ist auch er reich an Hydroxyl; für unzumutbar halte ich es auch, gemäß Bergmanns Vorschlag eine neue Definition einzuführen, die nur für die »einfachen« Zucker gilt, und endlich scheint mir kein dringliches und zwingendes Bedürfnis nach einer solchen Neuerung vorzuliegen.

### 61. Franz Fischer:

#### Bemerkungen zu der vorläufigen Mitteilung des Hrn.

S. Ruhemann: »Über den Braunkohlen-Vergaser-Teer«<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 23. November 1921.)

Die Apparate, die in der Technik zur Vergasung der Kohle benutzt werden, heißen heute allgemein Gasgeneratoren oder Gaserzeuger, nicht aber Vergaser. Das Wort »Vergaser« ist dagegen für die Verdampfer oder Vernebler flüssiger Brennstoffe bei Verbrennungsmotoren üblich geworden. Es scheint deshalb nicht zweckmäßig, zumal in einer nicht-technischen Zeitschrift wie den »Berichten«, statt in der üblichen Weise von Generator-Teer, von Vergaser-Teer zu sprechen, da dadurch der Eindruck erweckt werden könnte, es handle sich um etwas prinzipiell Neues.

Wenn Hr. Ruhemann in der Fußnote zu S. 2565 sagt, die Teere der Gaserzeuger und der Drehöfen seien irrtümlich als »Tief-temperatur-Teere« oder »Urteer« bezeichnet worden, so irrt er. Im Gegenteil, sie sind absichtlich so bezeichnet worden, da experimentelle Untersuchungen die Tatsache ergeben haben, daß die Teere der Gaserzeuger und Drehöfen bei sachgemäßer Gewinnung mit den im Laboratorium erzeugten Urteeren identisch sind. Siehe z. B. den Braunkohlen Generator-Teer der Kaliwerke Prinz Adalbert<sup>2)</sup> und über die Teere des Thyssenschen Drehofens<sup>3)</sup>. Die Zusammensetzung der technischen Schwelteere dagegen beweist, daß sie bereits höhere Temperaturen durchgemacht haben.

Die Bezeichnung »Urteer« ist von der überwiegenden Mehrzahl aller Fachgenossen angenommen, wovon sich Hr. Ruhemann leicht durch Einsichtnahme in die verschiedenen Zeitschriften und neueren

<sup>1)</sup> B. 54, 2565 [1921].    <sup>2)</sup> Z. Ang. 32, 339 [1919], Spalte 7 der Tabelle.

<sup>3)</sup> Brennstoff-Chemie 2, 234 [1921].