

428. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie (VI. Mitteilung)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 21. September 1925.)

I.

Von dem schön krystallisierenden Lacton-Natriumsalz der *d*-Zuckersäure, $C_6H_7O_7Na^2$), wurde nachträglich die Löslichkeit genauer bestimmt: 2 g fein verriebenes lufttrocknes Salz + 17 ccm Wasser im Kolben unter sehr häufigem Umschwenken 1 Stde., durch trocknes Filter in gewogene Platinschale filtrierte Lösung = 15.6958 g, deren Verdampfungsrückstand bei 110° getrocknet nur 0.5401 g, welche in $(15.6958 - 0.5401) = 15.156$ g H_2O gelöst waren, also Löslichkeit 1:28³⁾. Durch diesen Befund schien zunächst meine Absicht, das erwähnte Salz für die Darstellung der *d*-Zuckersäure zu benutzen (l. c., S. 2023), eine neue kräftige Stütze zu gewinnen; trotzdem erwies sich aber der Plan als undurchführbar, weil das im reinen Zustand so vorzüglich krystallisierende Salz in ganz auffallendem Maße an der Ausscheidung verhindert wird, sobald die betreffende Lösung einen gewissen Prozentsatz von anderen organischen Substanzen enthält, was bei der Oxydation von *d*-Glykose oder Stärke mit Salpetersäure unvermeidlich ist.

Eigentümlich erscheint ferner folgendes Verhalten: Löst man reines Zuckersäure-monolacton in 4 Tln. kalten Wassers und rührt die zur Bildung des Lacton-Natriumsalzes nötige Menge von festem krystallisiertem Natriumacetat ein, so wird auch dies noch leicht gelöst, aber bei kräftigem Rühren (noch leichter nach Impfung) beginnt rasch die Krystallisation des Natriumsalzes und ist in wenigen Stunden vollendet; wird dagegen gleichartiges Monolacton kalt in der berechneten Menge *n*-Natronlauge (Mol.-Verh. 1:1) aufgenommen, so ist diese Lösung trotz ihrer relativ starken Konzentration sogar durch Impfung nicht direkt zum Krystallisieren zu bringen, und auf Zusatz des mehrfachen Volumens 95-proz. Alkohols fällt ein Sirup aus, der nach neuer Impfung erst im Verlaufe von einigen Tagen sehr langsam zu einem Krystallkuchen des Lacton-Natriumsalzes erstarrt:

0.427 g exsiccatorrockn. Salz → 0.1148 g NaCl.

 $C_6H_7O_7Na$. Ber. Na 10.74. Gef. Na 10.58. — $C_6H_9O_8Na$ (saures Salz) hätte Na 9.91.

Auch bezüglich der l. c. vermuteten Überführbarkeit in Glykuronsäure brachte das Lacton-Natriumsalz eine Enttäuschung: Es wird in wäßriger Lösung (1:30) gar nicht angegriffen von Aluminium-Amalgam und ebensowenig in Lösung (1:50) von Natrium-Amalgam, wenn man be-

¹⁾ Die Ausführung dieser Arbeiten wurde mir ermöglicht durch eine Geld-Unterstützung des Japan-Ausschusses der Notgemeinschaft, sowie durch Materialspenden der Farbwerke Hoechst a. M., Salzbergwerke Staßfurt (Brom), von Hrn. Prof. Nierenstein (Bristol), Hrn. Dr. Pflieger (Frankfurt a. M.), Hrn. Kollegen Windaus (Göttingen), vom Institut für Gärungsgewerbe (Berlin), sowie von den Schering und Kahlbaum (Berlin); allen Beteiligten danke ich verbindlichst.

²⁾ B. 56, 2021 [1923].³⁾ Im Capillarrohr bleibt das Salz sogar bei 230° im wesentlichen unverändert, während reines saures *d*-zuckersaures Kalium sich von etwa 175° an verfärbt und bei 190° unter starkem Aufschäumen schmilzt.

hufs Bindung des in letzterem enthaltenen Natriums ständig Kohlendioxyd durchleitet⁴⁾. Wird aber zum Sauerhalten der Lösung Schwefelsäure verwendet, dann erscheint es vernünftiger, an Stelle des erwähnten Salzes direkt das Monolacton der *d*-Zuckersäure zu verwenden, und nach dieser Richtung schienen mir bei genauer Nachprüfung der Vorschrift von E. Fischer und Piloty⁵⁾ wesentliche Verbesserungen möglich, indem das „andauernde Schütteln“ durch einen Turbinen-Rührer sowie der „häufige Zusatz“ von verdünnter Schwefelsäure durch ständiges Zulaufenlassen der für die Zeiteinheit berechneten Mengen aus einem Tropftrichter ersetzt und namentlich das einzutragende Amalgam auf eine größere Anzahl von kleinen Einzelportionen verteilt wurde; dadurch konnte ich bisher das schließliche Reduktionsvermögen der Lösung von 20% Ausbeute (bei Fischer) auf 30% steigern; wesentliche Schwierigkeiten macht aber noch die Abscheidung einer entsprechenden Menge von Glykuronlacton in kristallisierter Form; einschlägige Versuche habe ich im Gange.

II.

Darstellung von *d*-Zuckersäure.

Behufs Beseitigung der früher⁶⁾ hervorgehobenen Mißstände wurden in einer langen Reihe von Versuchen alle Faktoren im einzelnen durchgeprüft mit folgenden Ergebnissen: Es sind anzuwenden 1. als Rohmaterial Stärke und 20-proz. Salpetersäure, auf je 1 g Stärke 3.4 ccm der Säure, deren Mischung erst nach 12-stdg. Stehenlassen erhitzt werden soll, und zwar 2. auf 75°, falls höchstens 50 g Stärke in einem Kolben oxydiert werden, jedoch zunächst nur auf 50–55°, wenn man zwischen 50 und 250 g Stärke in einer Portion verarbeitet; 3. in jedem Falle ist am Schlusse einige Stunden auf 100° zu erhitzen; 4. nachher ist die entstandene Oxalsäure mittels Calciumcarbonats zu beseitigen, 5. die verbleibende Säurelösung mit Kalilauge (1:2) ganz zu neutralisieren und nach Verdunstung bei 50° Eisessig in dem unten anzugebenden Verhältnisse zuzugeben; das sonst für solche Fälle vielfach übliche Halbieren der ursprünglichen Säurelösung, Neutralisieren der einen Hälfte und schließliche Zugabe der anderen Hälfte liefert hier das saure zuckersaure Kalium wohl auch in Nadelchen, die aber äußerst klein und derart verfilzt oder zu minimalen Wäzchen vereinigt sind, daß das Ganze dem freien Auge als Gallerte erscheint und das Absaugen der Mutterlauge sehr schwierig wird. Das (falls nötig) durch Umkrystallisieren gereinigte saure Kaliumsalz verwandelt man in das neutrale und dieses durch Chlorcalcium (1:1) in das Calciumsalz; letzteres liefert schließlich mittels Oxalsäure die freie Zuckersäure, und deren zum Sirup konzentrierte Lösung erstarrt leicht zu einem Kuchen das Monolactons. Die genaueren Einzelheiten ergeben sich aus folgender Vorschrift:

250 g gewöhnliche, käufliche Reisstärke + 3.4 × 250 ccm 20-proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) im Rundflachkolben von etwa 2 l Inhalt über Nacht stehen gelassen behufs gleichmäßiger Durchfeuchtung (und meist Kleisterbildung), dann in Wasser auf 50–55° mindestens 8 Stdn., hierauf langsam Steigerung bis 65°, hierbei 3 Stdn.; weiter 3½ Stdn. auf 75°, 2 Stdn. auf 80°, schließlich 6 Stdn. in kochendem Wasser; wesentlich

⁴⁾ vergl. Ann. B. 55, 2823 [1922].

⁵⁾ B. 24, 521 [1891].

⁶⁾ B. 56, 2022 [1923].

ist jetzt die Beseitigung der entstandenen Oxalsäure, weil sich sonst dem sauren zuckersauren Kalium das saure Oxalat beimengt (was bei den käuflichen Präparaten regelmäßig der Fall zu sein scheint); diese Aufgabe wird sehr erleichtert durch die Tatsache, daß die Menge der Oxalsäure bei Einhaltung obiger Oxydations-Bedingungen auffallend konstant ist, nämlich 5,5–6% vom Gewicht der angewandten Stärke; demgemäß gibt man im obigen Fall nach beendigter Erhitzung direkt allmählich $250 \times 0.06 \times (100:126) = 11.9$ g Calciumcarbonat hinzu und läßt 12 Stdn. stehen. Trotz der kleinen Menge noch vorhandener Salpetersäure waren dann in filtrierter Probe regelmäßig weder Oxalsäure noch Calcium erkennbar. Die vom Calciumoxalat abgesaugte Lösung wird mit Kalilauge (1:2) annähernd neutralisiert, bei 50° bis $1.6 \times 250 = 400$ g verdunstet und mit 80 ccm Eisessig (ber. für 1 $C_6H_{10}O_5$:1 $C_6H_8O_8K_2$ 87.7 ccm)⁷⁾ vermischt: Rascher Beginn der Krystallisation (namentlich nach Impfung), Absaugen aber erst nach 36–48 Stdn. ratsam wegen allmählicher Verstärkung; die Menge des mit dem erforderlichen Minimum von 20-proz. Alkohol gewaschenen Salzes betrug bei einer Anzahl von Versuchen 23–25% d. Th.; Die Ausbeute bedürfte also eigentlich noch einer Verbesserung, immerhin ist aber nach meinen Erfahrungen das angegebene Verfahren wesentlich sicherer als die früher empfohlenen⁸⁾. Die Reinigung des Rohproduktes kann man doch auch mittels heißen Wassers bewerkstelligen, wenn unnötige Verdünnung vermieden wird: 1 Tl. Rohsalz mit 2.5 Tln. kochenden Wassers übergossen und kurz erhitzt bis zur nahezu völligen Auflösung liefern nach mehrstündigem Stehen beim Absaugen und Waschen mit 20-proz. Alkohol sehr reines Salz in guter Ausbeute.

Behufs Gewinnung der Zuckerlactonsäure verwandelt man das saure Kaliumsalz nicht in Silberosalz wie Sohst und Tollens⁹⁾, sondern in das von mir näher charakterisierte Calciumsalz¹⁰⁾: Das saure Kaliumsalz wird zunächst mit $\frac{4}{5}$ der berechneten *n*-Kali- oder Natronlauge durch Erwärmen gelöst, dann genau neutralisiert und die erkaltete Lösung mit $1.2 \times \text{ber. } CaCl_2 + 6H_2O$ (1:1) versetzt; der anfänglich sehr voluminöse, amorphe Niederschlag verwandelt sich in 2–3 Tagen wenigstens zum größten Teil in harte Krystallkrusten und wird dadurch leicht absaugbar, zum Waschen dient 30-proz. Alkohol (der im Filtrat keine Fällung erzeugt), der ausgewaschene Niederschlag ist sicherheitshalber auf Chlor zu prüfen. Das lufttrockne Calciumsalz ($C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$) wird behufs Zerkleinerung der derben Krystalle zerrieben, gewogen, in einer Flasche mit $\frac{4}{5}$ der berechneten krystallisierten Oxalsäure und 4–5 Tln. Wasser mindestens 5 Stdn. in der Maschine geschüttelt (nötigenfalls länger, bis keine derben Körner mehr erkennbar sind); bei richtiger Arbeit muß dann in einer abgehobenen Probe der Lösung noch deutlich Calcium nachweisbar sein, das als leichter lösliches saures Salz in Lösung ging; nun saugt man ab und fällt den Rest des Calciums genau aus. Verdunstung bei 35–50° ergibt einen fast farblosen Sirup, der beim Stehen über Schwefelsäure (namentlich nach

7) Bei Anwendung eines großen Überschusses von Eisessig kann $C_2H_3O_2K$, $C_2H_4O_2$ mit auskrystallisieren, was mir bei meinen ersten Versuchen zweimal vorkam.

8) vergl. B. 56, 2022 [1923]. 9) A. 245, 5 [1888].

10) B. 54, 462, Anm. [1921]. — Den Versuch, das saure Kaliumsalz mittels der äquivalenten Menge Schwefelsäure direkt in die freie Säure überzuführen, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Impfung) leicht zu krystallisieren beginnt und nach öfterem Umrühren in 24—48 Stdn. völlig erstarrt; bei mehrfacher Wiederholung hat mir dieses Verfahren niemals versagt, während Sohst und Tollens das zufällige Erstarren ihrer Säure-Sirupe hervorheben. Für die weitere Verwendung des Produktes ist es aber jetzt wichtig, die Masse im richtigen Zeitpunkt, d. h. sobald sie zur Zerkleinerung in Stücke geeignet erscheint, von der Gefäßwand abzulockern, weil sie sonst derart festklebt, daß eine Zertrümmerung der Schale unvermeidlich wird. Die feste Masse besteht weitaus überwiegend aus dem Monolacton der *d*-Zuckersäure neben einem mäßigen Prozentsatz an der zweibasischen Säure und dürfte für die meisten Zwecke direkt brauchbar sein; sie liefert aber auch leicht völlig reines Lacton: Je 1 g möglichst zerkleinerte vakuumtrockne Masse + 2 ccm Aceton im verschlossenen Kolben einige Stunden unter häufigem Umschwenken, dann der ungelöste Anteil (Hauptmenge!) rasch abgesaugt unter Waschen mit Aceton und im Vakuum über festem Ätzkali getrocknet: Schmp. 130°, der Verlauf der Titration mit $n/5$ -KOH entspricht der Formel $C_6H_8O_7$ und zugleich dem Lacton-Charakter.

0.2502 vakuumtrockn. Subst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0951 g H_2O .

$C_6H_8O_7$. Ber. C 37.50, H 4.20. Gef. C 37.19, H 4.25.

Die abgesaugte Acetonlösung hinterläßt bei Verdunstung einen Sirup, aus welchem langsam eine weitere Menge des Monolactons auskrystallisiert.

Für die Reduktionsversuche mit Natrium-Amalgam war mir wichtig, festzustellen, ob das Lacton in wäßriger Lösung rasch zu erheblichem Teile wieder in die zweibasische Säure übergeht; hierfür schien mir die Bestimmung der Leitfähigkeit eine zuverlässigere Grundlage zu geben als eine Reihe von Titrationen mit $n/5$ - oder $n/10$ -Lauge; nach freundlicher Mitteilung des Hrn. Kollegen Prof. G. Meyer betrug die Leitfähigkeit von 0.5641 g Lacton in 10 ccm Wasser bei 20.7—20.8° anfangs 0.005357 und nach 1 Stde. 5 Min. 0.005284, eine wesentliche Änderung war also nicht eingetreten.

III.

Darstellung von *l*-Arabonsäure.

C. Neuberg und E. Hirschberg¹¹⁾ haben eine „wohlfeile“ Darstellungsmethode darauf gegründet, „daß man von hydrolisiertem Kirschgummi ohne vorangegangene Isolierung von krystallisierter *l*-Arabinose direkt durch Brom-Oxydation zur *l*-Arabonsäure gelangen kann, die als Kalksalz isoliert wird“; sie hydrolysierten mittels Schwefelsäure, entfernten letztere durch Bariumcarbonat, oxydierten dann direkt mit Hilfe von Brom, beseitigten HBr durch Bleicarbonat, das gelöst bleibende Blei durch Schwefelsäure, neutralisierten endlich mit Calciumcarbonat und verdampften bis zu geeigneter Konzentration.

Dieses Verfahren läßt sich aber noch viel weiter vereinfachen: Benutzt man zur Hydrolyse Salzsäure statt Schwefelsäure, so wird die Entfernung der ersteren entbehrlich, und da besondere Versuche mir rasch zeigten, daß selbst große Mengen von Bromcalcium das Auskrystallisieren des arabonsauren Calciums nicht verhindern, schien man sich auch die Beseitigung

¹¹⁾ Bio. Z. 27, 328, 330 [1910].

des Bromwasserstoffs ersparen zu können, und so ergab sich folgendes Verfahren:

Je 1 kg grob zerkleinerter Kirschgummi wird mit 3 l 2-proz. Salzsäure (in einem Kolben oder im emaillierten Topf) 10 Stdn. in kochendem Wasser erhitzt, dann die Lösung in eine vorgewärmte Schale gegossen und in dieser noch 8 Stdn. auf kochendem Wasser erhitzt unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers. Die flockig trübe Lösung wird durch Abaugen auf möglichst großflächiger Nutsche geklärt und in entsprechend großem Kolben (oder in Flasche) mit 75 ccm (= 236 g) Brom¹²⁾ versetzt, welche bei häufigem Umschwenken schon nach 1 Stde. völlig in Lösung gegangen sind. Nach weiteren 24 Stdn. (bei bedecktem Gefäß!) wird in geräumiger Schale neutralisiert, aber nicht mit Calciumcarbonat (das sehr starke und äußerst lästige Schaumbildung veranlaßt), sondern mit frisch gelöschtem pulvrigen Kalk (e marmore), der in kleinen Mengen unter andauerndem Rühren mit Spatel auf die Lösung aufgestreut wird¹³⁾, wobei man erst gegen Schluß auf dem Wasserbade erwärmt und die neutral gewordene Flüssigkeit sofort verdampft bis zur Hautbildung (letztere in der Regel eintretend, sobald das doppelte Gewicht des verarbeiteten Gummis erreicht ist). Nun muß freilich für die weitgehende Vereinfachung des Verfahrens ein Nachteil mit in den Kauf genommen werden, d. i. das (trotz Impfung) sehr langsame Auskrystallisieren des *l*-arabonsauren Calciums: Nach der Beschreibung von Neuberg und Hirschberg bilden die organischen Nebenstoffe für sich allein kein wesentliches Hindernis nach dieser Richtung, und meine Vorversuche lehrten, daß sogar bei einem Verhältnis von 3 Mol.-Gew. CaBr_2 : 1 Mol.-Gew. arabonsaurem Calcium das letztere sich mit größter Leichtigkeit aus der entsprechend konz. Mischung ausscheidet; offenbar bewirkt aber doch die Summe der beiderlei Beimengungen eine starke Verzögerung¹⁴⁾: Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Krystallisation muß man mehrere Wochen stehen lassen; im Notfall kann man übrigens (falls es sich nicht um allzugroße Massen handelt) eine Beschleunigung erreichen durch Fällung der organischen Calciumsalze mittels Alkohols; Abgießen der völlig geklärten alkohol. Brom- und Chlorcalcium-Lösung vom klebrigen Niederschlag und Anrühren des letzteren mit wenig kaltem Wasser; dadurch sind dann die Bedingungen gegeben, wie sie bei Neuberg und Hirschberg vorlagen; ich habe mir so einige Hundert Gramm arabonsaures Calcium bereitet.

¹²⁾ Dies würde etwa 220 g Arabinose entsprechen, in Übereinstimmung mit der von Köhler, B. 37, 1211 [1904], festgestellten Ausbeute; auch wenn man zur Hydrolyse nur 1-proz. Salzsäure verwendet (wie ich dies bei meinen ersten Versuchen tat), wird von den einschlägigen Lösungen rasch weit mehr Brom verbraucht, als dem von Neuberg und Hirschberg aus der Drehung abgeleiteten Gehalt von „7.6% Pentose“ entspricht.

¹³⁾ Trägt man einige Gramm Calciumhydroxyd so in die Flüssigkeit ein, daß sie an einer Stelle zu Boden sinken, so kleben sie sofort an der Wand fest unter Bildung von auffallend harten Klumpen (vermutlich basisches Salz), die außen intensiv gelb sind und selbst beim Erwärmen von der noch stark sauren Lösung nur schwer angegriffen werden, obwohl ihre Zertrümmerung unzweideutig lehrt, daß sie massenhaft unverändertes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ einschließen.

¹⁴⁾ Deshalb kann auch im vorliegenden Falle das Brom nicht ersetzt werden durch Salpetersäure, vergl. B. 54, 458 [1921], weil deren Anwendung die Zahl der Begleistoße (verschiedenartige Oxydationsprodukte!) ganz wesentlich erhöhen würde; siehe hierzu auch Ar. 251, 584 [1913].

Das Rohsalz ist äußerst leicht aus heißem Wasser umzukristallisieren, und das reine Salz liefert nach Zersetzung durch Oxalsäure und Verdampfen einen Sirup, der beim Stehen über Schwefelsäure ohne Schwierigkeit zum Lacton erstarrt.

Vom schön krystallisierenden Brucinsalz der *l*-Arabonsäure gibt Nef¹⁵⁾ an, daß es Krystallwasser enthält, aber ohne genaue Bestimmung; ich fand 4 Mol. H₂O.

0.8312 g aus wäßriger Lösung krystallisiertes lufttrockn. Salz (bei 100° rasch): 0.0927 g H₂O, entspr. 11.15 %. Ber. für 4H₂O 11.39 %.

IV.

Darstellung von *l*-Mannonsäure und *l*-Glykonsäure.

Meine frühere Vorschrift¹⁶⁾ kann jetzt in einigen wesentlichen Punkten verbessert und ergänzt werden: Nach 5–6-tägigem Stehenlassen der *l*-Arabinose-Blausäure-Mischungen (die ersten 3 Tage in Kühlwasser!) wird 1.2 × ber. Ba(OH)₂ + 8H₂O in eine entsprechend geräumige Schale gebracht, dazu die 4-fache Menge Wasser gegeben und nun die Schale derart in ein großes Wasserbad gehängt, daß sie tief in das Wasser eintaucht, letzteres möglichst rasch zum lebhaften Kochen gebracht und dann die Reaktionsmischung in das heiße konz. Barytwasser eingerührt, so daß sie lediglich durch die relativ kleine Menge Nachspül-Wasser verdünnt wird; man verdampft bei ständig lebhaft kochendem Wasser und häufigem Rühren bis zum dicken Sirup, der noch stark alkalisch reagieren soll (Überschuß von Ba(OH)₂!); jetzt benutzt man zum ständigen Umrühren einen breiten Spatel, wobei noch massenhaft Ammoniak entweicht; ist letzteres ganz (oder nahezu ganz) verschwunden, so verdünnt man mit heißem Wasser im angemessenen Verhältnis, fügt bei fortdauernd stark erhitztem Wasserbad $\frac{4}{5}$ der berechneten Schwefelsäure, frisch bereitet aus 1 Tl. konz. Säure + 3 Tln. Wasser (also noch heiß!), langsam (wegen CO₂ aus BaCO₃!) hinzu und entfernt den Rest des Bariums völlig mit etwas stärker verdünnter Schwefelsäure. Durch diese neue Vorschrift (ganz allgemein zu empfehlen für alle solche Cyanhydrin-Arbeiten!) wird jegliche Gefahr eines Materialverlustes durch Springen von Kolben (beim direkten Kochen) und zugleich die hier besonders unangenehme Bildung von kolloidalem Bariumsulfat vermieden. Die abgesaugte Lösung der organischen Säuren verdampft man bis zum Sirup (= 1.7 × angew. Arabinose), und dieser wird genau nach meinen früheren Angaben (l. c.) verarbeitet auf *l*-Mannonlacton usw. bis einschließlich der Abscheidung von rohem *l*-glykonsaurem Brucin, das aber nicht mit Wasser, sondern mit dem erforderlichen Minimum von 50- und schließlich 85-proz. Alkohol ausgewaschen wird.

Zum Umkrystallisieren des Rohsalzes hatte ich damals 85-proz. Alkohol empfohlen; bei Verarbeitung größerer Mengen führt dies aber zu einem schlimmen Mißstande: In den hierbei unvermeidlichen Kolben bilden sich so derbe, zum Teil an der Wand festhaftende Krusten, daß deren Verbringung auf die Nutsche die größten Schwierigkeiten bereitet; deshalb löse ich jetzt das rohe, nach dem Auswaschen trocken gepreßte Salz in einer Schale auf kochendem Wasser mittels 0.5 Gewichtsteilen Wasser durch kurzes Erhitzen auf; beim Erkalten entsteht rasch reichliche Krystallisation,

¹⁵⁾ A. 357, 226 [1907]. ¹⁶⁾ B. 55, 100 [1922].

bei deren Absaugen die Filterfläche zuerst mit 50-proz. Alkohol (statt mit Wasser) zu befeuchten ist, weil sonst anfänglich starke Schaumbildung erfolgt; zum Auswaschen dient auch hier 50- und später 85-proz. Alkohol. Aus den letzten Mutterlaugen des Rohsalzes sowie aus denen, welche beim Umkrystallisieren anfallen, lassen sich noch erhebliche Mengen von Krystallen erzielen, wenn man dieselben, die an sich schon stark konzentriert sind, der langsamen freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei täglich mehrmals die jeweils auf der Oberfläche entstandene harte Kruste zum Untersinken zu bringen ist; schließlich ist im richtigen Zeitpunkt wieder abzusaugen.

Das durch Umkrystallisieren gereinigte Brucinsalz hatte ich l. c. irrtümlich für einheitlich gehalten, es enthält aber nach neuerem Befunde noch einen nicht unbeträchtlichen Prozentsatz von *l*-mannonsaurem Brucin, und eine weitere Trennung der beiden Säuren wird ermöglicht durch die Tatsache, daß das Bariumsalz der *l*-Glykonsäure (entgegen den Beobachtungen von E. Fischer¹⁷) sehr gut krystallisiert, das *l*-mannonsaure Barium dagegen nicht, und diese Beobachtung hatte zur Folge, daß — wieder im Gegensatz zu E. Fischer¹⁸) — auch das Lacton der *l*-Glykonsäure ohne jede Schwierigkeit in krystallisierter Form gewonnen werden konnte¹⁹). Zersetzt man nämlich das nach obigen Angaben gereinigte Brucinsalz durch heißes Barytwasser, schüttelt die vom Brucin-Niederschlag abgesaugte Lösung mit Chloroform (um die letzten Anteile des Brucins zu entfernen), sättigt dann mit Kohlensäure, kocht und verdampft nach neuer Filtration bis zu mäßiger Konzentration und rührt nach dem Erkalten wenig 50-proz. Alkohol ein, so entsteht bei bedeckter Schale (nötigenfalls bei weiterer freiwilliger Verdunstung) in der Regel in etwa 24 Stdn. massenhafte Krystallisation (derbe Tafeln, dicht aufeinander gelagert) von *l*-glykonsaurem Barium. Beim Absaugen auszuwaschen mit 20-proz. Alkohol.

0.5666 g fein zerriebene lufttr. Subst. (bei 105° rasch): 0.0534 g H₂O.
(C₆H₁₁O₇)₂Ba + 3 H₂O. Ber. H₂O 9.29. Gef. H₂O 9.42²⁰).

Die Zerlegung dieses Salzes durch Schwefelsäure und die folgende Verdampfung liefert einen Sirup, den man über Schwefelsäure ganz dick werden läßt; bei kräftigem Umrühren beginnt er jetzt rasch zu erstarren (kleine Nadelchen); die genügend festgewordene Masse muß ähnlich, wie dies oben für das Zuckersäure-lacton betont wurde, in richtigem Zeitpunkt von der Schalenwand abgelockert werden; nach dem Verhalten bei der Titration besteht diese Masse weit überwiegend aus dem Lacton der *l*-Glykonsäure.

Werden die nicht mehr krystallisierenden Anteile der Bariumsalz-Mutterlaugen quantitativ durch Schwefelsäure zerlegt, so ergibt sich nach entsprechender Verdampfung ein Sirup, welcher auf Impfung mit *l*-Mannonlacton sofort reagiert, und in den Mutterlaugen dieser Krystalle steckt dann am Schluß noch ein ganz kleiner Prozentsatz von *l*-Glykonsäure.

¹⁷) B. 23, 2615 [1890]. ¹⁸) l. c., S. 2614.

¹⁹) Ähnliche Erfahrungen machte ich bei der β -Galaheptonsäure: B. 55, 99 [1922].

²⁰) Also genau wie beim *d*-Salz: Hlaziwetz und Habermann, A. 155, 126 [1870], und Kiliani, A. 205, 184 [1880].

Auf Grund dieser neuen Beobachtungen war zu vermuten, daß der früher für vermeintlich reines *l*-glykonsaures Brucin ermittelte Schmp. 155° ein Misch-Schmelzpunkt, also zu niedrig war; tatsächlich liefert wirklich reine *l*-Glykonsäure ein Brucinsalz vom Schmp. 167—168°.

V.

Salze der Schleimsäure.

a) Neutrales Natriumsalz: Khotinsky und Epifanowa²¹⁾ glauben die Schwerlöslichkeit dieses Salzes entdeckt zu haben; demgegenüber ist auf meine Angabe²²⁾ zu verweisen; die Richtigkeit der damaligen Beobachtungen habe ich inzwischen öfters bestätigt, indem ich sie zur Identifizierung kleiner Mengen von gelegentlich gewonnener Schleimsäure benutzte, wobei gerade die Bestimmung des Krystallwassers eine bequeme, aber sehr charakteristische Handhabe bietet. Khotinsky und Epifanowa haben wasserfreies Salz²¹⁾ nur deshalb erhalten, weil sie das aus Schleimsäure und berechneter *n*-Natronlauge entstandene Gemisch nachträglich kochten; direkt unrichtig ist ihre Angabe, daß die hierbei entstehenden Krusten „in kochendem Wasser unlöslich“ sind.

5 g rohe Schleimsäure + berechnete *n*-NaOH (entsprechendes Lösungsverhältnis 1:9.5) lieferten mir zuerst Lösung, dann wie früher rasch Krusten und beim Umrühren reichliches Krystallpulver des neutralen Natriumsalzes, welches, nach 1½ Stdn. scharf abgesaugt, aber nicht weiter getrocknet, 3.8 g wog; diese Menge im Kölbchen + 25 ccm Wasser ½ Stde. in kochendem Wasser erhitzt (unter mehrfachem Umschwenken), ließ zuerst sichtliche Auflösung der Hauptmenge, dann aber Krustenbildung neben feinpulvriger Ausscheidung erkennen, und dieser Gesamtniederschlag wog direkt nach scharfem Absaugen nur 0.853 g oder 22.4% obiger 3.8 g, nach völligem Trocknen an der Luft sogar nur 0.68 g; das auf diesem Wege gewonnene Salz ist allerdings das wasserfreie.

0.6166 g (lufttr.) Sbst. (bei 100°): nur 0.001 g Verlust.

Dagegen konnte die Mutterlauge der zuerst abgeschiedenen 3.8 g Natriumsalz bis auf etwa ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens verdampft werden ohne gleichzeitige Trübung; erst beim Erkalten entstand langsam eine Kruste, welche innerhalb 12 Stdn. überlagert wurde von einer massigen Ausscheidung ganz derber Krystallgruppen, bestehend aus dem wasserhaltigen Salz.

0.2844 g lufttr. Sbst. (bei 100° rasch): 0.0578 g Verlust.

$C_6H_8O_8Na_2 + 4.5 H_2O$. Ber. H_2O 21.5. Gef. H_2O 20.33 (Verlust von 4 Mol.).

Möglich wäre auch ein Gehalt von 5 H_2O , weil das Salz an der Luft langsam verwittert.

Eine gründliche Nachprüfung dürfte auch angezeigt sein für die Angabe von Khotinsky und Epifanowa bezüglich des verschiedenen Verhaltens von frisch gefällter und noch feuchter Schleimsäure gegenüber einem nur „einige Stunden an der Luft“ getrockneten Präparat. Vermutlich wird

²¹⁾ Bl. [4] 37, 553 [1925]. — Dort steht ein Druckfehler; es muß heißen: Ber. Na · 18.11, und nicht (wie angegeben) 10.11.

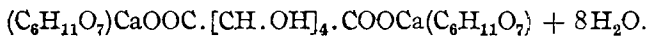
²²⁾ B. 22, 518—519 [1889].

einfach durch zu großen Feuchtigkeitsgehalt die Natriumsalzlösung zu verdünnt für direkte Krystallisation.

b) Calciumsalz, von Hagen²³⁾ vermutlich amorph erhalten, nur flüchtig charakterisiert und ohne Analysenangaben als $C_6H_8O_8Ca + 3H_2O$ formuliert. Für bestimmten Zweck interessierte mich die Frage, ob es ähnlich dem zuckersauren Calcium auch durch Fällungsreaktion zunächst amorph mit allmählicher Umwandlung in Krystalle erhalten werden könnte; dies ist auch der Fall²⁴⁾.

1.58 g Schleimsäure, gelöst in berechnetem $n/2$ -KOH, ergaben eine Lösung rund 1:20; Proben hiervon verdünnt mit 1, 2, 3 Vol. Wasser \rightarrow Lösungen I. 1:40, II. 1:60, III. 1:80. In I sowie in II erzeugte $CaCl_2 + 6H_2O$ in Lösung 1:2 (angewandt in mäßigem Überschuß) sofort voluminöse Niederschläge, welche sich rasch in sehr charakteristische derbe Körner (zweifelloos dichte Krystallgruppen) verwandelten; bei III entstand anfangs nur schwache Trübung, allmählich aber doch auch eine Körnerkruste. In stärker konzentrierter Alkalisalzlösung (1:30) erfolgte die Umwandlung des reichlichen amorphen Calciumsalz-Niederschlags wesentlich langsamer, sogar in 5 Tagen noch sehr unvollständig.

Einige meiner zufälligen Beobachtungen scheinen ferner anzudeuten, daß schleimsaures Calcium mit *d*-galaktonsaurem Calcium ein gut krystallisierendes, in Wasser mäßig leicht lösliches Doppelsalz zu bilden vermag, vermutlich:



VI.

Hönig und Tempus²⁵⁾ halten es für nicht unwahrscheinlich, daß meine „Oxy-glykonsäure“²⁶⁾ identisch ist mit der von ihnen mittels unterbromigsauren Bariums gewonnenen 2-Keto-glykonsäure, welche durch Vergärung *d*-Arabinose lieferte. Ich habe deshalb zum Vergleich 10 g meines oxy-glykonsauren Calciums, verteilt auf mehrere Portionen, in 150 Tln. heißen Wassers gelöst²⁷⁾, nach dem Erkalten auf je 1 g Salz 0.62 g reine Hefe aus dem Institut für Gärungsgewerbe, Berlin, zugefügt und die Kolben (mit aufgesetztem Trichter als Staubschutz) 7 Tage im großen Wasserbad bei 38–40° aufbewahrt; auf der Oberfläche entstand zwar allmählich ein kleines Haufwerk von Schaumblasen, eine eigentliche Gasentwicklung war aber nicht zu beobachten, d. h. in der Zeiteinheit kann nur eine minimale Menge von Gas gebildet worden sein; die schließlich auf einem Filter gesammelten ungelösten Anteile brausten mit Salzsäure nicht

²³⁾ A. 64, 349 [1848].

²⁴⁾ Das gleiche gilt für das Calciumsalz der *l*-Zuckersäure, welche ich (für mich unliebsamerweise) in größerem Prozentsatze bei der Oxydation von reiner *l*-Glykonsäure gewann; hier wird ebenfalls der zunächst amorphe Niederschlag bei mehrtägigem Stehen unter Schutz vor Verdunstung umgewandelt in harte, am Glase festliegende Krusten von dicht aneinander gelagerten Wäzchen, ohne sicher erkennbare Einzelstruktur; Analyse des auf anderem Wege gewonnenen Salzes s. bei E. Fischer und Stahel, B. 24, 534 [1891]. — Das saure Kaliumsalz der *l*-Zuckersäure krystallisiert aus heißem Wasser wesentlich rascher und derber aus, als dies E. Fischers Beschreibung (l. c.) vermuten läßt.

²⁵⁾ B. 57, 788 [1924]. ²⁶⁾ B. 55, 2819 [1922].

²⁷⁾ Mit nur 100 Tln. Wasser ließ sich keine bei 35° dauernd klar bleibende Lösung erzielen.

auf, waren also frei von Calciumcarbonat. Dagegen trat beim Verdunsten der Lösung bei 35° eine sehr schwache Kruste von Carbonat auf, vermutlich entstanden aus ursprünglich gelöstem Bicarbonat. Nach Konzentration bis auf 50 g wurden 100 ccm 95-proz. Alkohol zugefügt → starker, ganz dunkler Niederschlag von organischem Calciumsalz, dieser abgesaugt und mit 85-proz. Alkohol gewaschen; die abgesaugte Lösung enthielt immer noch etwas Calcium, sie wurde zum Sirup verdunstet, der schwach bitter schmeckte und weder Fehling-Reaktion noch ein Osazon gab; Arabinose wurde demnach nicht gefunden. Die zugehörige, sehr berechnigte „Warnung“ von van Niel und Visser 't Hooft gelangte erst nach Einsendung dieser Abhandlung zu meiner Kenntnis.

Bezüglich des l. c. beschriebenen „Osazons“ teilte mir Hr. Prof. Hönig kürzlich mit, daß diese Substanz als Phenyl-hydrazin-Salz des Ketosäure-Hydrazons, $C_{18}H_{24}O_6N_4$, aufzufassen sei. Entsprechende Versuche mit meiner „Oxy-glykonsäure“ (bei Zimmertemperatur) ergaben: 1. Das Calciumsalz + ber. *n*-HCl (zur Bindung des Ca) + H_2O + essigsäures Phenyl-hydrazin liefert nur das sehr schwer lösliche Hydrazon des Calciumsalzes; 2. aus freier Oxy-glykonsäure entstehen überwiegend harzige, schwer zu reinigende Produkte.

VII.

Darstellung von β -Glykohepton-lacton.

E. Fischers Verfahren²⁸⁾ läßt sich ganz wesentlich vereinfachen und zugleich verbessern: Der vom auskrystallisierten α -Lacton abgesaugte Sirup wird mit nur etwa 2–2.5 Tln. Wasser (statt, l. c., 15 Tle.) auf bestimmtes Volumen verdünnt, in 10 ccm dieser Lösung mittels *n*- oder $n/2$ -Lauge der Säuregehalt (unter Erwärmen) bestimmt, hieraus das zur Neutralisation erforderliche Brucin berechnet und dieses in kleinen Portionen unter Umrühren mit Spatel in die in eine Schale übergegossene, nur auf 35° erwärmte saure Flüssigkeit eingetragen bis zur völligen Auflösung. In der Regel beginnt dann sofort beim Erkalten die Krystallisation des Brucinsalzes, nötigenfalls nach mäßiger weiterer Verdunstung bei 35°; dieselbe wird in längstens 2 Tagen sehr reichlich und nach scharfem Absaugen sowie Waschen mit dem Minimum von 85-proz. Alkohol nahezu analysenrein; sollten sich bei Herausnahme der Masse aus der Nutsche noch einige dunkle, klumpige Einschlüsse zeigen, so lassen sich diese leicht entfernen durch Anrühren des Materials mit wenig 85-proz. Alkohol in einer Schale, 1–2-stdg. Stehenlassen unter Schutz vor Verdunstung und abermaliges Absaugen. Das ursprüngliche Vermeiden allzustarker Verdünnung und die Einhaltung niedriger Temperatur bei der Verarbeitung hatte also hier zu überraschend günstigem Ergebnis geführt.

0.354 g solchen lufttr. β -glykoheptonsauren Brucins verloren bei 100° 0.0284 g H_2O .
 $C_7H_{14}O_6 + 1 \text{ Brucin} + 3 H_2O$. Ber. H_2O 8.01. Gef. H_2O 8.02.

Die Mutterlauge werden selbstverständlich weiter ausgenutzt.

Die aus derartigem Brucinsalz (über das Bariumsalz) gewonnene Lösung der Glykoheptonsäure ist so rein, daß sie nach entsprechender Konzentration (am besten wieder bei 35 bis höchstens 50°) meist schon auf dem Wasserbad zu krystallisieren beginnt, und die dünnen Sirupe erstarren

²⁸⁾ A. 270, 78 [1892].

schon kurz nach dem Erkalten nahezu vollständig: nur lange Nadeln des β -Lactons, ganz anders aussehend als die α -Verbindung, letztere derbe Säulen oder noch häufiger Tafeln²⁹⁾.

VIII.

Ein Zufall ließ mich eine sehr einfache Darstellung einer Monoacetyl-*d*-galaktensäure auffinden:

I. 3.175 g gepulverte *d*-Galaktensäure³⁰⁾, angenommen als $C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$, + 3,2 ccm Eisessig + 1 ccm 55-proz. NO_3H , Kölbchen in 100 ccm Kühlwasser, Zimmertemperatur 21° , bei mehrfachem Umrühren mit feinem Glasstab innerhalb 12 Stdn. völlige Auflösung ohne Auftreten von NO_2 , nach weiteren 24 Stdn. wolkige Trübung, dann allmählich starke Krystallisation, teils Nadeln, teils Blätter, andererseits sogar nach 5 Tagen keine Spur von NO_2 ; schließlich dicker Krystallkuchen, beim Absaugen mit Minimum von Wasser gewaschen, auf Ton noch mit Wasser betröpfelt, das nahezu lufttrockne Produkt mit 8 ccm Wasser auf Drahtnetz erhitzt, wodurch rasch fast alles gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung beim Erkalten sofort stark glänzende Krystalle (Krusten von derben Tafeln), über Nacht sehr reichlich werdend. Die abgesaugte, mit Wasser gewaschene, lufttrockne Substanz schmolz (nach vorherigem schwachem Sintern) bei 160° . Sie reagierte stark sauer und gab keine Spur einer Diphenylamin-Reaktion, war also kein NO_3 -Ester (!).

²⁹⁾ Durch Oxydation des α -Lactons mit Salpetersäure entsteht bekanntlich *i*-Pentoxypimelinsäure, B. 19, 1917 [1886], zunächst abscheidbar als Calciumsalz, das ich aber damals nur in sehr unreiner, „nicht direkt umkrystallisierbarer“ Form erhielt. Auch die Krystallisation der daraus gewinnbaren freien Säure machte einige Schwierigkeiten. Gleiches beobachtete E. Fischer, A. 270, 83 [1892], bei der Oxydation des β -Lactons an der entsprechenden optisch-aktiven Pentoxysäure. Jetzt habe ich gefunden, daß das Calciumsalz der *i*-Säure leicht gereinigt werden kann, dann sogar sehr schön krystallisiert und nach solcher Reinigung auch einen Säure-Sirup liefert, welcher mit größter Leichtigkeit zu einem Kuchen des krystallisierten Monolactons erstarrt: rührt man nämlich den nach früheren Angaben gewonnenen rohen, höchstens als krystallinisch zu bezeichnenden Calciumsalz-Niederschlag mit etwa 2 Tln. kalten Wassers an, und läßt unter Schutz vor Verdunstung 36—48 Stdn. unter öfterem Umrühren stehen, so verwandelt er sich (ähnlich wie *d*-zuckersaures Calcium) langsam in Krusten von sehr charakteristischen, mikroskopisch derben Krystallen (platten Säulen, häufig an einem Ende büschlige Ansätze von vielen kleinen Säulchen, zum Teil auch dichte Warzen von solchen Säulen), während die Hauptmenge der ursprünglichen Verunreinigungen (stark Fehlingsche Lösung reduzierend) allmählich in Lösung geht. Die abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Krystalle reduzieren die alkalische Kupferlösung nicht mehr; eine Probe, auf Platin erhitzt, versprühte lebhaft; deshalb muß bei der Calcium-Bestimmung Oxalsäure (gemäß B. 19, 229 [1886]) angewandt werden.

0.2751 g lufttr. Stbst. (bei 110° rasch): 0.0575 g H_2O , dann + $C_2H_2O_4$ und verglüht: 0.0422 g CaO.

$C_7H_{10}O_8Ca + 4H_2O$. Ber. H_2O 20.58, Ca 11.44. Gef. H_2O 20.90, Ca 10.96.

i-Pentoxypimelinsaures Calcium, das nicht allzuviel Verunreinigung enthält, läßt sich auch leicht mittels *n*-HCl + Na-Acetat umkrystallisieren: 0.765 g gut krystallisiertes Salz + ber. *n*-HCl (4.4 ccm) schon kalt fast alles gelöst, der Rest leicht beim Erwärmen im Wasserbade, nach dem Erkalten + 3 ccm Na-Acetat (1:5), nach kurzer Zeit Beginn der Krystallisation, über Nacht sehr reichlich.

³⁰⁾ bereitet nach B. 55, 95—96 [1922].

- a) 0.1952 g lufttr. Sbst. + 1 Tropfen Phenol-phthalein \rightarrow 8.2 ccm n'_{10} -KOH. —
 b) 0.2136 g lufttr. Sbst.: 0.3155 g CO_2 , 0.1188 g H_2O .
 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8$. Ber. Äqu.-Gew. 238.16, C 40.32, H 5.93.
 Gef. „ „ 238, „ 40.28, „ 6.22.

Demnach sollte die Salpetersäure auch ersetzbar sein durch Salzsäure: II. 3.72 g gleichartiger *d*-Galaktensäure in Kölbchen + 3.7 ccm Eisessig + 1.1 ccm konz. Salzsäure (D. 1.19), Kühlwasser 100 ccm, bei leichtem Umschwenken schon in $\frac{1}{2}$ Stde. fast alles gelöst, nach 12 Stdn. geimpft mit obigem Salpetersäure-Produkt, in den nächsten 24 Stdn. sehr schwache Vermehrung, aber in insgesamt 9 Tagen doch starke Krystallisation, welche nach Reinigung ebenfalls bei 160° schmolz; die Ausbeute war jedoch schlechter als bei Versuch I.

Wünschenswert wäre noch genauere Beweis für die Einheitlichkeit sowie für die Stellung des Acetyls (α -?) im Molekül.

Die Lactone der *d*-Glykensäure sowie der α -Glykoheptensäure liefern unter gleichen Bedingungen mit Eisessig-Salpetersäure direkt kein krystallisiertes Produkt, auch nicht, wenn man die betreffenden Lösungen schließlich über Kalilauge (1:1) bis zum Sirup eindunstet.

IX.

Bei meiner letzten Mitteilung³¹⁾ hatte ich geglaubt, ein „Abfäng“-Reagens für die durch Salpetersäure entstehenden „Uronsäuren“ gefunden zu haben in dem Semicarbazid-Hydrochlorid. So bekam ich z. B. ausgehend von der *d*-Galaktensäure ein sehr gut krystallisierendes, in Wasser schwer lösliches Produkt, dessen Analysen stimmten auf $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, und welches ich demgemäß als das Semicarbazon des *l*-Galakturonsäure-lactons auffaßte. Äußerlich ganz ähnliche und von mir analog definierte Produkte hatten auch *l*-Mannonsäure, „Hediosit“ (α -Glykoheptensäure-lacton) und Isosaccharin nach Behandlung mit Salpetersäure geliefert.

Nach meiner damaligen Meinung waren behufs Gewinnung der „Uronsäuren“ selbst nur noch die Schwierigkeiten betreffs glatter Spaltung zu überwinden. In letzterer Richtung gewann ich bald die Überzeugung, daß die seinerzeit verwendete Oxalsäure für diesen Zweck unbrauchbar war; dann wurde angestrebt, mit der Spaltung zugleich zu verbinden die Zerstörung des wieder frei gemachten Semicarbazids durch Anwendung von salpetriger Säure; ungeeignet hierzu erwiesen sich die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten Dämpfe, weil bei den relativ kleinen Substanzmengen, mit denen ich arbeiten mußte, eine richtige Reagens-Dosierung unmöglich war; deshalb versetzte ich dann eine verdünnte wäßrige Lösung des vermeintlichen „Galakturon-semicarbazons“ mit der berechneten Menge von Kaliumnitrit und nachher mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure: Gasentwicklung trat ein, sie dauerte etwa 10 Stdn., immer schwächer werdend, verbliffenderweise ergab aber nun eine alkalisch gemachte Probe der Lösung keine Spur einer Fehling-Reaktion. So kam ich schließlich dazu, einfach eine Spaltung mittels Salzsäure zu versuchen, um festzustellen, was die vom Semicarbazid-Radikal losgetrennte Substanz ist; dabei lieferte mein sogenanntes „Galakturon-semicarbazon“ glatt die *d*-Galaktensäure (!).

³¹⁾ B. 56, 2016 [1923].

Demnach mußte mein Produkt einfach das Semicarbazid des bei der Oxydation unverändert gebliebenen Anteils der *d*-Galaktonsäure gewesen sein, dessen Formel $C_7H_{15}O_7N_3$ sich von der seinerzeit für die vakuumtrockne Substanz (damals $C_7H_{11}O_6N_3 + H_2O$ geschrieben) analytisch ermittelten, nur um 2 H unterscheidet, so daß jetzt folgende Zahlen gelten:

$C_7H_{15}O_7N_3 + H_2O$. Ber. H_2O 6.64. Gef. H_2O 6.57.

$C_7H_{15}O_7N_3$. Ber. C 33.18, H 5.97. Gef. C 33.37, H 5.93, (gef. l. c.).

Beweise: I. Spaltung. 1.442 g vermeintliches „Semicarbazon“ + 10.6 ccm *n*-HCl (= 2 Mol.) im Kolben am Rückfluß 50 Min. in kochendem Wasser erhitzt, dann die schwachgelbe Lösung in Schale + berechnetes $CaCl_2 + 6H_2O$ (1:1) und tropfenweise + Kalilauge (1:10), bis nurmehr Spur von saurer Reaktion, hierauf vorsichtig mit 95-proz. Alkohol gesättigt und geimpft mit *d*-galaktonsaurem Calcium → rasch reichlich Krystalle, diese abgesaugt und gewaschen mit 30-proz. Alkohol.

a) 0.5732 g lufttr. Salz (bei 105°): 0.077 g H_2O , dann 0.0618 g CaO. — b) 0.2436 g desgl.: 0.033 g H_2O .

$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. Ber. H_2O 13.85, Ca 7.70.

b) (105° Verlust von 4 H_2O). Gef. H_2O a) 13.43, b) 13.55, Ca 7.70.

II. Synthese. a) 1.45 g *d*-Galaktonsäure³²⁾ in Schale + 3 Tle. Wasser, nach erfolgter Auflösung + 0.7 g festes Semicarbazid-Hydrochlorid und nach dessen Lösung + 0.9 g fein zerriebenes krystallisiertes Natriumacetat, das leicht und rasch gelöst wird; nach 10 Min. geimpft mit vermeintlichem „Semicarbazon“ von früher, in 8 Stdn. nur sehr schwache Vermehrung, reichlicher innerhalb 20 Stdn., nach 3 Tagen viel feinkörnige Ausscheidung.

b) 1.4824 g gleicher Galaktonsäure + 3 Tle. Wasser + 0.715 g Semicarbazidsalz + 0.92 g krystallisiertes Natriumacetat am Rückfluß im heißen Wasser 30 Min. lang; nach dem Erkalten reagierte die Impfung sofort, nach 12 Stdn. starke Fällung (hier kleinnadlig), diese zusammen mit dem Produkt aus a abgesaugt unter Waschen mit Wasser; Schmelzpunkt (der vakuumtrocknen Substanz) 189°, ohne Veränderung nach Mischen mit dem angeblichen „Semicarbazon“. Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser lieferte derbere Kryställchen vom Aussehen meines früheren Produktes.

Auf Grund dieses Befundes mußte ich natürlich vermuten, daß bei meinen seinerzeitigen Semicarbazid-Produkten aus *l*-Mannonsäure, „Hediosit“ und Isosaccharin die Sachlage eine analoge sein könnte.

Bei der *l*-Mannonsäure lieferte letzteres selbst unter ähnlichen Bedingungen wie bei der *d*-Galaktonsäure direkt kein schwerlösliches Semicarbazid-Produkt; ein solches ist aber leicht zu erhalten aus dem entsprechenden Oxydationsprodukt, dem Doppel-Lacton der *l*-Mannozuckersäure bei Benutzung stark essigsaurer Lösung, wie sie bei meinen Versuchen vom Jahre 1923 vorlag:

1.029 g Doppel-Lacton in Schälchen + 2.1 ccm 30-proz. Essigsäure + 0.686 g krystallisiertes Na-Acetat (ber. für 1 Mol. 0.667 g) + 0.5624 g festes Semicarbazid-Hydrochlorid (ber. für 1 Mol. 0.55 g) über kleinem Flämmchen erwärmt, bis gerade klare Lösung, dann mit Glasplatte bedeckt, nach kurzer Zeit Bildung von Wärcchen, in 2 Stdn. sehr reichliche Kruste (Büschel von derben, kurzen Säulen), nach 5 1/2 Stdn. abgesaugt, mit Wasser

³²⁾ nach B. 55, 95 [1922].

gewaschen, lufttrocken 0.79 g (= 76.7% vom Gewicht des Ausgangsmaterials), schwer löslich in kochendem Wasser, auch in heißem 50-proz. Alkohol, desgleichen in Pyridin, Methylalkohol, in Eisessig und in heißer 50-proz. Essigsäure; Schmp. 185° unter plötzlichem starkem Aufschäumen; nach Umkrystallisieren aus viel kochendem Wasser hübsche Warzen von scharf zugespitzten Nadeln mit Schmp. 193°.

3.47 mg vakuumtr. Sbst.: 4.33 mg CO₂, 1.47 mg H₂O. — 3.38 mg Sbst.: 0.519 ccm N (19°, 723 mm).

C₇H₁₁O₇N₃. Ber. C 33.72, H 4.45, N 16.87. Gef. C 34.03, H 4.74, N 16.68.

Demnach liegt das Monosemicarbazid des Doppel-Lactons (= C₆H₆O₆ + CH₅ON₃) vor, und an der Identität mit meiner Substanz vom Jahre 1923 ist trotz der mäßigen Abweichung der damaligen N-Bestimmung nicht zu zweifeln.

Benutzt man für die Reaktion zwei Mol. Semicarbazidsalz mit 2 Mol. Acetat, so erhält man ganz wesentlich schlechtere Ausbeute, wobei nicht weiter untersucht wurde, worauf der Unterschied beruht (leicht lösliches Di-semicarbazid?).

Während nun durch die neuen Beobachtungen bei der *d*-Galaktensäure und der *l*-Mannonsäure der wirkliche Sachverhalt völlig klargelegt wurde, gelang dies nur in sehr unbefriedigender Weise beim „Hediosit“ und beim Isosaccharin: Die beiden letzteren lieferten zwar bei der Behandlung mit Semicarbazidsalz und Natriumacetat, unter gleichen Bedingungen wie oben für *d*-Galaktensäure angegeben, etwas von krystallisierter, schwer löslicher Ausscheidung, wie sie sich seinerzeit bei den Oxydations-Versuchen ergeben hatte, aber bei mehrfacher Wiederholung immer nur verschwindend wenig, so daß auch hier mit der Möglichkeit zu rechnen ist, die früher in ziemlicher Menge gewonnenen Kryställchen könnten aus Oxydations-Produkten beider Substanzen entstanden sein; andererseits bekam ich aber aus *i*-Pentoxy-pimelinsäure (Oxydations-Produkt des „Hediosits“) wenigstens innerhalb 24 Stdn. keine Spur eines schwer löslichen Semicarbazid-Derivates.

Da die von mir beobachteten Semicarbazide der besprochenen Polyoxysäuren sehr hübsch krystallisieren, in Wasser schwer lösliche und überdies sehr leicht gewinnbare Substanzen sind, dürfte es sich verlohnen, eine größere Anzahl von verwandten Säuren nach dieser Richtung zu untersuchen.

X.

Durch die Feststellungen unter Ziffer IX wurde natürlich auch meine Hoffnung, mittels des Brom-Soda-Verfahrens leichter zu den „Uronsäuren“ zu gelangen³³⁾, wesentlich beeinträchtigt; ich hatte aber schon vorher eine Anzahl von einschlägigen Versuchen mit *d*-Galaktensäure, *d*-Glykensäure, *l*-Mannonsäure usw. ausgeführt, und einige der Erfahrungen, welche ich bei dieser Gelegenheit mit der *d*-Galaktensäure machte, verdienen kurze Erwähnung.

1. 30 g krystallisierte *d*-Galaktensäure + 3 Tle. H₂O + 25 g wasserfreie Soda, die sich bei anhaltendem Umschwenken nahezu vollständig löst, dann Kolben in Kühlwasser (1600 ccm), hierzu 6.6 ccm Brom, umgeschwenkt, bis alles Brom gelöst, CO₂-Entwicklung lebhaft (jedoch nicht

³³⁾ B. 56, 2020 Anm. [1923].

stürmisch); andererseits innerhalb 2 Stdn. starke Krystallisation; letztere abgetrennt, erweist sich als schwer löslich in kaltem Wasser, leicht umkrystallisierbar aus kochendem Wasser und besteht aus unangegriffenem *d*-galaktonsäurem Natrium, welches Barth und Hlasiwetz³⁴⁾ als „büschelförmig verwachsene, kleine Prismen“, $C_6H_{11}O_7Na + 2H_2O$, beschrieben, ohne irgendwelche Angabe betreffend Löslichkeit. Die angegebene Formel fand ich zutreffend, Beachtung verdient aber die relative Schwerlöslichkeit des Salzes:

0.3538 g lufttr. Subst. (bei 100°): 0.0512 g H_2O , dann 0.0792 g NaCl.

$C_6H_{11}O_7Na + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.18, Na 9.05. Gef. H_2O 14.47, Na 8.81.

Andererseits 3.675 g *d*-Galaktonsäure³⁵⁾ + ber. 15.8 ccm *n*-NaOH → beim Umrühren zunächst klare Lösung, dann bald leichte Trübung; über Nacht (unter Schutz vor Verdunstung) reichliche Kruste, Menge des abgesaugten, nicht gewaschenen lufttrocknen Salzes 1.37 g; ferner hinterließen 11.1328 g kalt gesättigte wäßrige Lösung 1.173 g wasserfreies Salz, also entsprechen (11.1328 – 1.173) = 9.96 g-Wasser 1.173 g Salz, folglich Löslichkeit 1:8.49³⁶⁾.

2. Nimmt man bei der Brom-Oxydation ursprünglich sechs Teile Wasser (statt drei wie bei 1) unter Beibehaltung der sonstigen Mengen, so scheidet sich während der Oxydation kein galaktonsäures Natrium ab; in der Lösung steckt aber doch noch viel davon neben einer erheblichen Menge von Schleimsäure, die sicher identifiziert wurde, und eine quantitative Fehling-Bestimmung zeigte, daß nur rund 12% der Galaktonsäure in eine reduzierende Substanz verwandelt waren, die vielleicht *l*-Galakturonsäure sein kann.

Ganz ähnliche Erfahrungen wurden bei den übrigen mit Brom-Soda behandelten Polyoxysäuren gemacht, so daß auch dieses Verfahren sehr wenig Aussichten bietet für eine befriedigende Gewinnung der „Uronsäuren“.

XI.

Zum „Abfangen“ der „Uronsäuren“ könnten ferner grundsätzlich vorwiegend in Frage kommen: 1. *p*-Nitrophenyl-hydrazin, 2. *p*-Bromphenyl-hydrazin, 3. Benzhydrazid, 4. *o*-Tolyl-hydrazin, 5. Hydrazin-Hydrat.

³⁴⁾ A. 122, 101 [1862]. ³⁵⁾ nach B. 55, 96 [1922] gerechnet als $C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$.

³⁶⁾ Zum Nachweis der *d*-Galaktonsäure pflegt man deren Cd- oder Ca-Salz zu benutzen, beide erhalten durch Kochen der Säure mit Carbonat. Bei einigermaßen gereinigtem Rohmaterial und nicht allzu geringen Substanzmengen kann man aber auch die wesentlich einfacheren Fällungs-Reaktionen benutzen: a) *d*-galaktonsäures Alkali, verdünnt auf 1:25 gibt mit ber. $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$ (1:5) zunächst nichts, aber Impfung mit *d*-galaktonsäurem Cadmium veranlaßt rasch reichliche Vermehrung in $\frac{1}{4}$ Stde. starke Ausscheidung, in etwa 2 Stdn. beendet. — b) 0.4876 g krystallisiertes Natriumsalz kalt in 10 Tln. Wasser gelöst + 0.7 ccm $CaCl_2 + 6H_2O$ (1:1) — rasch Trübung, in 4 Stdn. allmählich starke Kruste der charakteristischsten Tafeln des Calciumsalzes, noch vermehrt durch Reiben der Wand. — Ganz unbeachtet scheint bisher geblieben zu sein das Zinksalz: Die Lösung der Säure, gekocht mit Zinkcarbonat und heiß filtriert, scheidet (nötigenfalls etwas eingedampft) dichte Wäzchen von feinen Nadeln ab; das Salz besitzt aber große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen und ist deshalb zur Abscheidung der Galaktonsäure wenig geeignet.

0.2892 g lufttr. Subst. (bei 100°): 0.0154 g H_2O , dann 0.0454 g ZnO.

$2(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 3H_2O$. Ber. H_2O 5.30, Zn 12.83. Gef. H_2O 5.32, Zn 12.61.

Deshalb dürften folgende Beobachtungen für künftige Arbeiten einigen Wert besitzen.

1. Wesentliche Schwierigkeit bietet die Schwerlöslichkeit des *p*-Nitrophenyl-hydrazins in Alkohol, in Salzsäure sowie in Essigsäure; nach van Ekenstein und Blanksma³⁷⁾ sollen sich 0.4 g Substanz in 15 ccm 30-proz. Essigsäure, also 1 g in 37.5 ccm lösen; nach meiner Erfahrung sind mindestens 40 ccm, besser sogar 50 ccm anzuwenden. Nach den gleichen Verfassern (l. c., S. 35) liefert Glykuronsäure mit diesem Reagens „gelbe Nadeln, gut löslich in heißem Wasser, Schmp. 225°“; Analyse nicht beigefügt; letzteres gilt auch für van der Haar³⁸⁾, der (nach meinem Ermessen in unpraktischer Weise) das Glykuron-lacton mebst genanntem Hydrazin mit wenig wäßrigem Alkohol „einige Minuten im Wasserbad“ erhitzt. Die Neudarstellung des Produktes und seine Analyse erschien mir wichtig, weil bei zufälligem Überschuß von Reagens auch ein Hydrazon-hydrazid entstehen könnte:

0.31 g Glykuron-lacton in Schälchen + 7 Tropfen Wasser über kleinem Flämmchen erwärmt, bis gerade klare Lösung, sofort nach dem Erkalten hierzu eine Lösung von 0.69 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin (ber. für zwei Mol. 0.54 g) in 21 ccm fünfzig-proz. Essigsäure (Reagenslösung also rund 1:30), nach Umrühren sofort Beginn einer Krystallisation, in kurzer Zeit dicker Brei von Büscheln feiner Nadelchen, nach 12 Std. abgesaugt, mit 30-proz. Essigsäure, schließlich mit Wasser gewaschen, das Produkt aber im Gegensatz zu van Ekenstein und Blanksma in kochendem Wasser so schwer löslich, daß ein Umkrystallisieren auf diesem Wege kaum möglich; dagegen leicht löslich in Pyridin und bei dessen vorsichtiger Sättigung mit Wasser in sehr schönen gelben Nadelbüscheln krystallisierend; Schmp. 224°, also stimmend zu den früheren Angaben; gemäß N-Bestimmung nur Hydrazon, das wegen seiner Eigenschaften sehr gut geeignet sein dürfte, kleine Mengen von Glykuronsäure auch bei großer Verdünnung nachzuweisen³⁹⁾.

0.097 g exsiccatortr. Subst.: 12.1 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{12}H_{18}O_7N_3$. Ber. N 13.51. Gef. N 13.78.

$C_{18}H_{20}O_8N_6$ (Hydrazon-hydrazid). Ber. N 18.10.

2. Mit *p*-Bromphenyl-hydrazin liefert das *l*-Mannohepturon-lacton⁴⁰⁾ ein prächtig krystallisierendes Produkt (wohl das Hydrazon):

1.157 g Lacton + 10 Tle. Wasser + 4 ccm Eisessig + 1 g *p*-Bromphenyl-hydrazin umgeschwenkt, bis fast alle Bromverbindung gelöst, dann bei ruhigem Stehenlassen bald sehr schöne, farblose, derbe Warzen, nach Absaugen und lufttrocken in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sehr wenig löslich, dagegen wird 1 g Produkt von 10 ccm 50-proz. Alkohol beim Kochen am Rückfluß leicht gelöst, Entfärbung durch Blutkohle und Filtration durch Heiztrichter liefert beim Erkalten stark glänzende, schmale Säulen, welche sich von 145° an etwas verfärben und bei 165° unter starkem Aufschäumen schmelzen; leider nur beim Aufbewahren, auch ohne direkten Lichtzutritt, in ziemlich kurzer Zeit dunkel werdend.

³⁷⁾ R. 24, 33 [1905].

³⁸⁾ Nachweis usw. der Aldehydsäuren, S. 192 (Borntraeger, Berlin 1920).

³⁹⁾ Bezüglich anderer Fälle ist aber zu beachten meine Erfahrung, B. 56, 2016 [1923].

⁴⁰⁾ B. 55, 86 [1922].

3. van der Haar (Anleitung, S. 194—196) führt eine ganze Anzahl von einschlägigen „Benzhydraziden“ an, die aber wohl richtiger als Benzhydrazone zu bezeichnen wären; so würde z. B. das wirkliche „Benzhydrazid“ der Xylose entstehen nach der Gleichung $C_5H_{10}O_5 + C_7H_8ON_2 = C_{12}H_{18}O_6N_2$, während van der Haars Analyse $C_{12}H_{16}O_5N_2$ ergibt.

Die 1. c. beschriebenen Benzhydrazone wurden sämtlich durch Erhitzen alkohol. Lösungen dargestellt; mich interessierte die Frage, ob man beim *l*-Mannohepturon-lacton ein solches Produkt auch in der Kälte in schwach essigsaurer Lösung gewinnen könnte:

1.025 g Lacton + 10 Tle. Wasser und nach Auflösung der Hauptmenge (ohne Erwärmen) + 0.7 g Benzhydrazid, aufgeschlämmt mit 1.5 ccm Eisessig unter Nachspülen mit ebensoviel Eisessig; das Hydrazid rasch völlig gelöst, der Rest des Lactons langsam; in 24 Stdn. keine Ausscheidung, auch nicht bei Verdunstung (über Kalilauge [1:1]) bis auf etwa $\frac{1}{2}$ Volumen.

4. *o*-Tolyl-hydrazin wurde in ganz ähnlicher schwach essigsaurer Mischung ebenfalls beim *l*-Mannohepturon-lacton erprobt → nach etwa $4\frac{1}{2}$ Stdn. Beginn einer Warzenbildung (spießige Blätter) mit nur mäßiger Vermehrung in 2 Tagen; Produkt schwer löslich in Wasser, umkrystallisierbar aus heißem 50-proz. Alkohol, aber mit großem Verlust (viel in Lösung bleibend), Krystalle ursprünglich gelb, jedoch in kurzer Zeit dunkel werdend, also kaum von praktischer Bedeutung.

5. Aussichtsvoller könnte sich vielleicht (nach genauerer Durchprüfung) gestalten die Anwendung von einfachem Hydrazin-Hydrat, N_2H_6O . Mittels des letzteren haben Weermann⁴¹⁾ und van Marle⁴²⁾ eine größere Zahl von Polyoxysäuren (ohne $>C:O$) in die entsprechenden Hydrazide verwandelt, aber soweit ich sehe, durchweg unter Erhitzen und in alkoholischer Lösung. Auch hier lag mir daran, vorläufig nur in orientierender Weise das Verhalten derartiger Säuren oder ihrer Lactone zum genannten Reagens in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur kennen zu lernen, namentlich weil Oxydations-Gemische, welche auf „Uronsäuren“ oder Ketonsäuren zu prüfen sind, regelmäßig nebenbei Anteile der Ausgangssubstanz sowie die zugehörigen mehrbasischen Säuren enthalten werden; die vorherige Charakterisierung der so entstehenden Nebenprodukte wäre namentlich deshalb wichtig, weil die Möglichkeit vorliegt, daß Hydrazide, Hydrazone, Hydrazidhydrazone und Hydrazinsalze gleichzeitig auftreten. Andererseits könnte aber vielleicht gerade die Anwendung des Hydrazins einen wesentlichen Vorteil bieten: Nach Curtius und Jay⁴³⁾ wird Benzaldazin, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, durch Erhitzen „mit wenig mehr“ als der berechneten H_2SO_4 leicht gespalten in $2 C_6H_5.CHO + N_2H_4$, H_2SO_4 , welches letzteres bei geeigneter Konzentration wegen seiner Schwerlöslichkeit nach dem Erkalten direkt auskrystallisiert, und es wäre sogar denkbar, daß bei den Hydrazonen der „Uronsäuren“ diese Spaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn auch vielleicht langsam. Von solchen Gesichtspunkten aus sind die nachstehenden Angaben zu beurteilen.

Reagens-Bereitung: 15 ccm käufliches konz. Hydrazin-Hydrat mit Wasser verdünnt auf 100 ccm; die Gehaltsbestimmung durch Titration

⁴¹⁾ Dissertat., Leiden 1916 (R. 37).

⁴²⁾ Dissertat., Leiden 1919.

⁴³⁾ J. pr. [2] 39, 30 [1889].

mittels abgewogener, in Wasser völlig gelöster Oxalsäure (Tüpfelprobe mit blauem Lackmuspapier) ergab für je 1 ccm Reagens 0.126 g N_2H_6O .

a) 0.622 g *l*-Mannon-lacton + 1.4 ccm Reagens, beim Umrühren Auflösung, dann sofort feinkörniges Krystallpulver, nach kurzer Zeit dicker Brei; behufs Gewinnung derberer Krystalle noch 1.4 ccm H_2O hinzu und in heißem H_2O erhitzt, wodurch sehr rasch klare Lösung, jetzt erst einige Zeit nach dem Erkalten derbe, farblose Krusten (teils viereckige Tafeln, teils Säulen), nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser Schmp. 161°, also identisch mit Weermanns Hydrazid (l. c., S. 129); 0.2058 g Sbst. waren in 4 ccm kaltem Wasser glatt löslich, das wäre eine Lösung 1:19.4; ein genauerer Versuch dürfte statt 1:19.4 etwa 1:15 ergeben. Dieses Hydrazid läßt sich also nach obiger Vorschrift in höchst einfacher Weise darstellen.

b) Ein anderes Verhalten zeigt die *d*-Glykonsäure: 1.5 g zäher Säure-Sirup mit etwa 80% Lacton-Gehalt + 2.4 ccm Reagens, klare Lösung, in 5 Stdn. keine Ausscheidung; durch freiwillige Verdunstung dicker Sirup, der auch nach Anrühren mit wenig 95-proz. Alkohol nicht krystallisiert; vergl. Weermann (l. c., S. 123) und van Marle (l. c., S. 49).

c) 0.6358 g krystallisierte *d*-Galaktensäure + 1.1 ccm Reagens → klare Lösung, nach $\frac{1}{4}$ Stde. kurze, derbe Nadeln, in einigen Stunden so dicke Masse, daß die ganze Mutterlauge darin aufgesogen ist, nachher die Krystallisation nicht leicht löslich in Wasser; vergl. van Marle (l. c., S. 58).

d) 0.56 g krystallisierendes *l*-Arabonsäure-lacton + 1.5 ccm Reagens, beim Umrühren klare Lösung, in 5 Stdn. unverändert, später im entstandenen Sirup dichte Nadelwarzen und allmählich völliges Erstarren.

e) α - und β -Glykohepton-lacton lieferten unter gleichen Bedingungen direkt keine Krystalle; ebensowenig Glykuron-lacton, Keto-rhamnon-lacton, *d*-Zuckersäure und *i*-Pentoxy-pimelinsäure.

f) 0.505 *l*-Mannozuckersäure-Doppel-Lacton + 1.9 ccm Reagens (= 2 Mol. Base) zuerst Auflösung, dann rasch Ausscheidung von Wäzchen (ohne sicher erkennbare Einzelstruktur); nach etwa 10 Min. das Ganze zu blumenkohlartig aufgeblähter Masse geworden, diese im Röhrchen + 1.9 ccm Wasser in Wasser erhitzt → leicht klare Lösung und nach dem Erkalten rasch weiße Kruste von kurzen Nadelchen, nach Absaugen und Waschen mit Wasser Schmp. 182° unter Aufschäumen. Analyse fehlt noch.

g) 0.536 g *l*-Mannohepturon-lacton + 2.1 ccm Reagens (= 2 Mol.) zunächst Auflösung, dann bald Krystallbrei (Nadelchen, vereinzelt Säulen, zumeist Nadelwäzchen), aber im Verlauf von 6 Stdn. verschwinden diese Krystalle allmählich vollständig, und nach mäßiger freiwilliger Verdunstung entsteht eine schwächere andersartige Ausscheidung (strukturlose Kügelchen), später völliges Erstarren, Produkt nachher in Wasser schwer löslich.

Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte es sich wohl verlohnen, diese (und analoge) so überaus leicht gewinnbaren Hydrazin-Derivate gründlicher zu untersuchen, was gelegentlich geschehen soll.

XII.

Daß das Doppel-Lacton der „Metazuckersäure“ (= *l*-Mannozuckersäure) stark „Fehling“ reduziert und sich dadurch in höchst auffallender

Weise von allen analog konstituierten Substanzen der Zuckergruppe unterscheidet, hatte ich schon bei seiner Entdeckung beobachtet⁴⁴⁾; E. Fischer fand später die gleiche Eigenschaft bei der entsprechenden *d*- und *d, l*-Verbindung⁴⁵⁾, es fehlte aber bisher eine quantitative Bestimmung dieses Reduktionsvermögens.

a) 50 ccm meiner Fehling-Mischung wurden glatt reduziert durch 24 ccm einer genau 1-proz. Traubenzuckerlösung, also 50 ccm „Fehling“ = 0.24 g Traubenzucker.

b) 25 ccm Fehling-Mischung verbrauchten bei mehrfacher Wiederholung 44–45 ccm einer Lösung von 1.007 g Doppel-Lacton in der berechneten Menge $n/_{10}$ -NaOH (diese Lösung also = 1:95.2); Ausführung nach Soxhlet⁴⁶⁾. Folglich 25 ccm „Fehling“ = 0.12 g Traubenzucker = $1 \times (44.5:95.2) = 0.4674$ g Doppel-Lacton, d. h. das Reduktionsvermögen beträgt rund $\frac{1}{4}$ von dem des Traubenzuckers.

Mit Bezug auf Willstätter und Schudel⁴⁷⁾ und meine eigenen Beobachtungen⁴⁸⁾ habe ich ferner untersucht das Verhalten des Doppel-Lactons zu Jod und Natronlauge:

0.1493 g reinstes Doppel-Lacton in 50 Tln. Wasser gelöst, dazu 30 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung und allmählich 45 ccm $n/_{10}$ -NaOH, rasch hellere Färbung und schwache Trübung, Niederschlag sehr feinkörnig, die Krystallformen des Jodoforms nicht direkt erkennbar, nach 20 Min. nur 1.7 ccm $n/_{10}$ -Thio-sulfat nötig zur Entfärbung, folglich verbrauchte die organische Substanz 28.3 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung; dagegen ber. für $2 J : 1 C_6H_6O_6 + 2 H_2O$ 14.2 ccm, für $4 J : 1 C_6H_6O_6 + 2 H_2O$ 28.4 ccm.

Endlich habe ich neuerdings Folgendes festgestellt:

a) Eine kalt bereitete Auflösung des Doppel-Lactons in der berechneten Menge (2 Mol.) verd. Natronlauge absorbiert (mittels Natrium-Amalgams) langsam Wasserstoff und verliert dadurch allmählich ihr Reduktionsvermögen für „Fehling“.

b) In einer grundsätzlich ebenso, aber mittels Kalilauge hergestellten und dann mit reinstem Cyankalium versetzten Lösung entstehen zweifellos neuartige Produkte.

c) Die schon im Jahre 1887 von mir aufgefundenene und später von E. Fischer bestätigte hohe Empfindlichkeit der „Metazuckersäure“ gegen überschüssiges Alkali, namentlich beim Erwärmen, scheint tatsächlich unter geeigneten Bedingungen zur Erzeugung eines recht verwickelten Gemenges verschiedenartiger Produkte zu führen, ganz ähnlich wie bei den Aldosen und Ketosen.

Die Frage, wie die Reaktionen a, b und c mit der bisher angenommenen Konstitution des „Doppel-Lactons“ vereinbart werden können oder welche andersartige Formel anzunehmen wäre, beschäftigt mich zurzeit in erster Linie.

Zu erwägen und sorgfältigst experimentell zu prüfen ist aber auch der Gedanke, daß die eingangs bezeichneten Substanzen trotz ihrer hervorragenden Krystallisationsfähigkeit noch Gemenge sein könnten, $\frac{3}{4}$ wirkliches Doppel-Lacton mit $\frac{1}{4}$ Lacton einer Keto-aldehyd-säure, welches letztere ebenfalls $C_6H_6O_6$ wäre.

⁴⁴⁾ B. 20, 342 [1887].

⁴⁵⁾ B. 24, 539 [1891].

⁴⁶⁾ J. pr. [2] 21, 296 [1880].

⁴⁷⁾ B. 51, 780 [1918].

⁴⁸⁾ B. 55, 500 [1922].