

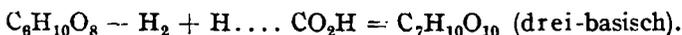
316. H. Kiliani:

Einwirkung von Cyankalium auf manno-zuckersaures Kalium.

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

(Eingegangen am 18. Juni 1931.)

Meine früheren Beobachtungen über obige Reaktion hatten zu dem Schluß geführt¹⁾, daß dieselbe (in möglichst kurzer Fassung) auszudrücken sei durch die Gleichung:



Dies muß ich auch jetzt noch aufrechterhalten, obwohl bisher keinerlei Anhaltspunkt zu gewinnen war über den Verbleib der beiden austretenden Wasserstoffatome. Geändert hat sich dagegen die Sachlage betreffs meiner weiteren theoretischen Annahme; danach war bei Einschlebung des neu entstehenden Carboxyls an einem α -C der *l*-Manno-zuckersäure nur ein Produkt zu erwarten, und zwar das Spiegelbild der drei-basischen Säure, welche man durch Oxydation der „Laevulose-carbonsäure“ gewinnt; beim direkten Vergleiche zeigte aber meine neue drei-basische Säure keinerlei Ähnlichkeit mit dieser Substanz, was mich damals zu der Folgerung zwang, daß der Angriff des Cyankaliums an einem β -C der Manno-zuckersäure einsetzt, unter gleichzeitiger Bildung von zwei Säuren $C_7H_{10}O_{10}$. Im Widerspruche hierzu stehen jedoch zwei neue Beobachtungen: 1. Beim Kochen mit Jodwasserstoff entsteht nicht die frühere erwartete Butan- α, β, δ -tricarbonsäure, $C_7H_{10}O_6$ ²⁾, sondern Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$ (neben ungesättigten Säuren, ebenfalls mit C_6); 2. die neue Säure $C_7H_{10}O_{10}$, für sich allein in 50-proz. wäßriger Lösung zum Kochen erhitzt, spaltet ebenfalls CO_2 ab, zeigt also eine Eigenschaft, welche nach allen bisherigen Erfahrungen nur Verbindungen mit $\dots C < \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ zukommt. Leider ist aber das beim Vorgange 2 entstehende Produkt $C_6H_{10}O_8$ oder wahrscheinlicher $C_6H_8O_7$ wieder eine bisher unbekannt Substanz, und so tauchen bei dieser Untersuchung immer wieder neue Rätsel auf, deren völlige Lösung vermutlich noch einen größeren Aufwand von Arbeit und Zeit erfordert. Andererseits hat sich inzwischen eine erhebliche Summe von Beobachtungsmaterial angesammelt, dessen Veröffentlichung mir jetzt schon deshalb angezeigt erscheint, weil es geeignet sein wird, die Wege für die endgültige Aufklärung anzudeuten und zu ebnen.

Zunächst ließ sich eine zufällige Beobachtung in sehr günstiger Weise ausnützen, um die Absonderung der Säuren $C_7H_{10}O_{10}$ wesentlich zu verbessern: Diese Verbindungen sind durch Äther ausziehbar, aber in praktisch brauchbarer Menge nur dann, wenn man einen ganz dicken Säure-Sirup (metallsalz-frei!) mit Äther schüttelt.

Für die Aufklärung der Reaktion ist es dabei gleichgültig, ob man vom Doppellacton der *l*- oder der *d*-Manno-zuckersäure ausgeht: „Die beider-

¹⁾ B. 61, 1158 [1928].²⁾ B. 62, 640 [1929].

seitigen Produkte scheinen sich ausschließlich durch ihre Drehungsvermögen zu unterscheiden³⁾."

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Eigenschaften der Säuren $C_7H_{10}O_{10}$.

Die Manno-zuckersäure-Cyankalium-Mischung wird genau nach meiner früheren Vorschrift⁴⁾ bereit, 7–8 Tage aufbewahrt, 5–6 Stdn. im Kolben (ohne Rückfluß) in lebhaft kochendem Wasser erhitzt und dann auf dem Wasserbade zum Sirup verdampft, der Rückstand aber nicht (wie früher) auf Calciumsalz, sondern auf die freien Säuren verarbeitet: Hat man ein Cyankalium von bekanntem Metallgehalt verwendet und dasselbe genau gewogen, so läßt sich das im Sirup vorhandene Gesamt-Kalium direkt berechnen; andernfalls wäre in abgemessener Probe eine Kalium-Bestimmung zu machen; hierauf vermischt man obigen Sirup mit dem zur Bindung sämtlichen Kaliums (als K_2SO_4) erforderlichen Volumen von 5-n. Schwefelsäure, verdampft bis zum 4-fachen Gewichte das angewendeten Doppellactons, läßt nach dem Erkalten einige Stunden stehen und beseitigt zunächst die Hauptmenge des ausgeschiedenen Kaliumsulfats mittels einfachen Glaswolle-Trichters, wobei zum Nachspülen der Schale und zum Auswaschen des Sulfats anfänglich 50-, dann 95-proz. Alkohol benutzt wird; das in geräumigen Kolben aufgefangene Filtrat wird weiter mit 95-proz. Alkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, die hierdurch erzeugte zweite Sulfat-Füllung abgesaugt und die alkohol. Säure-Lösung bei 35° zum Sirup verdunstet. Jetzt werden die Säuren $C_7H_{10}O_{10}$ zuerst in Form des früher (l. c., S. 1161/2) beschriebenen, schön krystallisierenden, basischen Kupfersalzes abgeschieden: Letzteres enthält 4 Cu auf 2 $C_7H_{10}O_{10}$, welche 2 Mol. $[C_6H_8O_6 + 2 H_2O]$ entsprechen; auf je 1 Mol. verarbeitetes Doppellacton, Molgew. 210, wären also theoretisch 2 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, Molgew. 199,6, anzuwenden, praktisch genügt aber (wegen der unvollständigen Ausbeute) das Mol.-Verhältnis 1 : 1, welches wegen der großen Annäherung der Mol.-Gewichte hier zugleich als Gewichts-Verhältnis gelten darf; da ferner die Löslichkeit des kryst. Kupferacetats rund 1 : 15 ist, ergibt sich die einfache Regel: der nach obiger Vorschrift gewonnene Säure-Sirup wird bei ursprünglicher Verarbeitung von n g Manno-zuckersäure-Doppellacton angerührt mit $15 \times n$ ccm kalt gesättigter Kupferacetat-Lösung; nach 2–3-tägigem Stehenlassen (unter Schutz vor Verdunstung) werden die Kupfersalz-Krystalle abgesaugt und mit dem erforderlichen Minimum von Wasser gewaschen, auf Ton annähernd luft-trocken gemacht, in einer Flasche mit ungefähr $5 \times n$ ccm Wasser übergossen und mittels Schwefelwasserstoffs zerlegt, wobei (behufs Beschleunigung) die Flasche zeitweise mit Kork verschlossen und kräftig um-

³⁾ B. 63, 373 [1930]. — An gleicher Stelle hatte ich über die Drehung der Manno-zuckersäure-Diamide berichtet: Gef. $[\alpha]_D$ bei *d*-Diamid $-5,9^\circ$, bei *l*-Diamid $+6,1^\circ$, beide ursprünglich gelöst in heißem Glycerin-Wasser, Ablesung im 2-dm-Rohr; Hudson u. Komatsu hatten aber schon 1919 (Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1147) beim *d*-Diamid gefunden $-24,4^\circ$ in rein wäßriger Lösung; als mich Hudson auf diese große Abweichung aufmerksam machte, wiederholte ich meinen Versuch: 0,3345 g *l*-Diamid in 20 ccm Glycerin-Wasser im 2-dm-Rohr $\alpha = +0,53^\circ$ (Mittel aus 12 Ablesungen), also $[\alpha]_D = +15,8^\circ$. Demnach muß mir früher ein Irrtum unterlaufen sein; Hudson u. Komatsu hatten ferner den wesentlichen Vorteil, ein 4-dm-Rohr für ihre Ablesung benützen zu können.

⁴⁾ B. 61, 1159 [1928].

geschüttelt wird. Bei meinen ersten einschlägigen Versuchen traf ich hier auf eine höchst unangenehme Schwierigkeit: Kupfersulfid-Hydrosol in schlimmster, ganz unfiltrierbarer Form! Dies ließ sich aber beseitigen durch einen sehr einfachen Kunstgriff: Nach völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff wird soviel Äther zugegeben, als das benützte Wasser-Volumen V gerade zu lösen vermag (d. i. rund $V/12$), bei geschlossener Flasche kräftig umgeschüttelt und nun der Stopfen vorsichtig gelüftet, wobei ein starker Strom von SH_2 entweicht, und deshalb soll auch die Flasche anfangs nur zur Hälfte mit Wasser angefüllt sein⁵⁾; bei kurzem Stehen setzt sich jetzt das Sulfid glatt ab und kann leicht durch eine Nutsche abfiltriert werden, wobei man erst ganz am Schluß den Niederschlag zusammensaugt und mit Wasser auswäscht. Die filtrierte Säure-Lösung wird bei 35° verdunstet zum dicken Sirup, dieser möglichst vollständig, aber ohne Nachspülen, in eine Flasche übertragen und 3-mal mit dem 4-fachen Volumen gewöhnlichem Äther ausgezogen; einen kleinen Anteil (a) des 1. Äther Extraktes (aber mindestens 10 ccm) läßt man in einer Schale über Schwefelsäure verdunsten, wobei sicher auf Krystallisation des Rückstandes zu rechnen ist. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestilliert, der im Kolben verbliebene Sirup in eine Schale übertragen und nach Erreichung genügender Konsistenz geimpft mit den Krystallen aus a; sobald deutliche Vermehrung der letzteren zu beobachten; rührt man kräftig um und erzielt dadurch rasch ein völliges Erstarren; zumeist haftet aber dann der Krystallkuchen so fest an der Schale, daß er behufs Herausnahme oder Zerkleinerung einer besonderen Auflockerung bedarf; diese erfolgt bei 24-stdg. Stehenlassen an der Luft, die Masse wird dadurch am Rande klebrig und dann mittels Spatel zerkleinerbar; Aufbewahrung nur möglich über Schwefelsäure oder festem Kalihydrat; alle Versuche, mittels organischer Lösungsmittel eine handlichere Krystallisation zu erzielen, blieben vergeblich.

Diese Roh-Säure (und folglich auch das Kupfersalz, aus dem sie bereitet wurde) ist ein Gemenge. Nach Aufstreichen der an der Luft klebrig gewordenen Masse auf Ton verbleibt auf letzterem bei etwa 12-stdg. Stehenlassen eine Säure I, welche ganz trocken erscheint und bei Kontrolle mit der gewöhnlichen analytischen Waage in 2—3 Tagen eine Gewichts-Veränderung nicht sicher erkennen läßt, während verschiedene Mikro-analytiker, welchen ich die Substanz (exsiccator-trocken) überwies, übereinstimmend meldeten: „Einwaage etwas unsicher“; Schmp. gegen 170° .

Säure I a) aus „l-D.“⁶⁾: 5.404, 5.06, 4.506 mg Sbst.: 7.56, 7.16, 6.495 mg CO_2 , 2.01, 1.87, 1.59 mg H_2O . — b) aus „d-D.“: 4.402, 4.322 mg Sbst.: 6.14, 6.02 mg CO_2 , 1.45, 1.45 mg H_2O .

1) $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_{10}$.	Mol.-Gew. 254.08.	Ber. C 33.06, H 3.97.
2) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$.	„ 236.06.	„ „ 35.58, „ 3.42.
3) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$.	„ 220.06.	„ „ 38.17, „ 3.66.
4) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$.	„ 218.05.	„ „ 38.52, „ 2.77.
Gef. bei a)	C 38.15, 38.59, 38.46,	H 4.16, 4.13, 3.86.
„ „ b)	„ 38.04, 37.99,	„ 3.69, 3.75.

⁵⁾ Das gleiche Hilfsmittel dürfte auch in vielen anderen ähnlichen Fällen von Nutzen sein; so hat es sich mir gut bewährt bei gleichartiger Zerlegung von schwerlöslichen Zinksalzen; wenn das ursprüngliche Volumen der Lösung nicht bekannt ist, mißt man außen an der Flasche r und h der Flüssigkeit, dann ist $V = 12rh$ und das erforderliche Äther-Volumen wieder $V/12$.

⁶⁾ „D“ = Doppellacton.

Auszuschließen sind also die Formeln 1 und 2; theoretisch am wahrscheinlichsten ist $C_7H_8O_8$, d. h. ein Dilacton von $C_7H_{10}O_{10}$.

1.3516 g exsiccator-trockne Säure I aus „d-D.“ in 14.2 ccm Wasser, $l = 2$, gef. $\alpha = +1.917^\circ$ (Mittel aus 10 Ablesungen), nach 1 Stde. unverändert, folgl. $[\alpha]_D = +10.07^\circ$.

0.3288 g der gleichen Säure in 0.5 ccm Wasser + 1 Tropfen Phenol-phthalein-Lösung verbrauchten bei gewöhnl. Temperatur rasch 7.4 ccm $n^{1/2}$ -KOH, dann auf Wasserbad noch 0.6 ccm, zusammen 8.0 ccm, ber. 9.0 ccm für $C_7H_8O_8 : 3 \text{ KOH}$; die Titrations-Lösung gab mit 1 ccm Chlorcalcium 1 : 1 voluminösen, amorphen Niederschlag, in $1\frac{1}{2}$ Tagen unverändert; nach Filtration, Auswaschen mit 20-proz. Alkohol und Trocknen bei 105° :

0.1736 g von diesem Calciumsalz \rightarrow 0.048 g CaO.

$(C_7H_7O_{10})_2Ca_3$. Ber. Ca 19.32. Gef. Ca 19.76.

Die Säure II, welche bei obigem Verfahren vom Ton aufgesogen wurde, vermag ebensoviel Metall zu binden wie I: Eine kleine Menge der oben erwähnten, mittels Äthers gewonnenen Roh-Säure wurde mit Kalilauge neutralisiert und daraus ebenso wie vorhin ein amorphes Calciumsalz gewonnen: 0.1882 g bei 105° getrocknetes Salz: 0.0512 g CaO, entspr. 19.44 % Ca.

Aber I und II können nicht Spiegelbilder zu einander sein: 1.3022 g bei 105° getrocknetes Calciumsalz aus Roh-Säure, gelöst in 9 ccm Salzsäure ($d = 1.1$) und verdünnt auf 15 ccm, ergaben (bei $l = 2$) $\alpha = +5.3^\circ$ (1 Stde. nach der Auflösung), wonach für ber. 0.9125 g $C_7H_8O_8$ $[\alpha]_D = +43.56^\circ$ wäre, die Drehung also gleichgerichtet mit der Beobachtung bei I, jedoch rund 4-mal so groß; dabei ist zu betonen, daß hier eine Beimengung des besonders stark drehenden, unverändert gebliebenen Manno-zuckersäure-Dilactons ganz ausgeschlossen erscheint, weil dasselbe von Äther gar nicht aufgenommen wird.

Selbstverständlich ist die oben erwähnte Abtrennung der Säure I durch Aufstreichen auf Ton ein ganz rohes und überdies höchst verlustreiches Aus Hilfsmittel; nach dieser Richtung scheint sich ein besserer Weg zu eröffnen auf Grund der Beobachtung, daß die Säure I ein gut krystallisierendes Calcium- und ein ebensolches Zink-Salz liefert, wenn man die wäßrige Lösung der Säure mit den Acetat-Lösungen dieser Metalle⁷⁾ vermischt; diese beiden Salze enthalten auf 7 C nur ein Atom Metall:

Die Lösung von 1 Tl. Säure I in 5 Tln. Wasser bleibt bei Zusatz von je 4.5 ccm der angegebenen Calciumacetat-Lösung zunächst klar; rührt man aber eine ganz kleine Menge Alkohol (kaum 10% des ursprünglichen Vol.!) ein und reibt nur an wenigen Stellen die Wand, so beginnt sofort Krystallisation, rasch zunehmend, aber erst nach 24 Stdn. beendigt; überwiegend lockere Kruste am Boden, bei ruhigem Stehenlassen sehr charakteristische Formen zeigend: Büschel von scharf zugespitzten Blättern; zerdrückt man diese vorsichtig mittels des Deckgläschens, so sind mikroskopisch

⁷⁾ Bereitung dieser Lösungen: a) 10 g $CaCO_3$ in geräumigem Kolben + 55 ccm Wasser in kochendem Wasser angeheizt, dazu allmählich 13.5 ccm Eisessig, jetzt noch + 25 ccm Wasser, unter häufigem Umschwenken im Wasserbade erhitzt, bis kein CO_2 mehr entweicht, von kleinem Reste ungelöster Substanz abfiltriert und verdünnt auf 100 ccm, also 10 ccm Reagens äquivalent 1 g $CaCO_3$.

b) 10 g $ZnCO_3$ + 50 ccm Wasser + 11.5 ccm Eisessig behandelt wie bei a), schließlich verdünnt auf 100 ccm; Verhältnis $ZnCO_3$ zur Lösung wieder 1 : 10.

Vermutlich könnten solche Acetat-Lösungen (im Bedarfsfalle mit anderer Konzentration) auch bei manchen anderen mehrbasischen Säuren der Zuckergruppe gute Dienste leisten zur Abscheidung schwerlöslicher Salze in krystallisierter Form.

als Einzelformen deutlich zu erkennen schmale Kreis-Segmente, spitzige Dreiecke, welche solchen Segmenten entsprechen, und, da an letzteren die Sehnen regelmäßig dicker sind als die Segment-Bogen, ergeben sich Formen, welche an die Klingen von vielen Taschenmessern erinnern. Das abgesaugte, mit Wasser gewaschene, luft-trockne Calciumsalz erleidet bei 105° keinen oder nur verschwindend geringen Gewichtsverlust. Da gerade dieses Salz weiterhin besonders genau untersucht werden soll, beschränke ich mich hier auf die Angabe der Prozent-Zahlen, gefunden bei mehrfacher Darstellung.

1) aus „l-D.“: Gef. C 25.66, 25.51, H 4.25, 4.41, Ca 12.22, 12.53.

„ 25.39, 25.46, „ 4.27, 4.28 „ 12.48, 12.30.

2) aus „d-D.“: Gef. Ca 12.19.

Die Übereinstimmung dieser Zahlen ist also eine sehr gute; sie passen betreffs C und Ca auf



Die Äther-Roh-Säure (Gemenge von I + II), genau ebenso mit Calciumacetat behandelt, liefert das gleiche Salz in einer Menge von rund 35% d. Th.; dagegen erhält man schlechte Ausbeute und überdies unreines Produkt bei Anwendung des gleichen Verfahrens auf das nicht mittels Äthers fraktionierte Säure-Gemisch (entsprechend konzentriertes Filtrat vom Kaliumsulfat).

1 Tl. Säure I, gelöst in 2.5 Tln. Wasser und vermischt mit je 5.7 ccm der S. 2021 angegebenen Zinkacetat-Lösung ergibt nach etwa 10 Min. Beginn einer Krystallisation: Bei ruhigem Stehenlassen in 12 Stdn. sowohl am Boden als an der Oberfläche derbe Kruste von farblosen Würzchen, beim Zerdrücken mittels Deckglases zerfallend in Büschel von kurzen Säulchen, leicht auswaschbar mit Wasser.

1) Aus „l-D.“: 0.1868 bei 105° getrocknetes Zinksalz: 0.0482 g ZnO. — 8.024 mg desgl.: 7.52 mg CO₂, 1.88 mg H₂O.

2) Aus „d-D.“: 0.3346 g bei 105° getrocknetes Salz: 0.0842 g ZnO. — 5.69, 6.125 mg desgl.: 5.39, 5.8 mg CO₂, 1.75, 1.83 mg H₂O.



Gef. „ 25.51, 25.83, 25.83, „ 2.62, 3.44, 3.34, „ 20.73, 20.22.

Hier stimmen die gefundenen Zahlen nur annähernd auf die beigefügte Formel; möglich ist aber, daß Krystallwasser vorliegt, welches bei 105° unvollständig entweicht: das luft-trockne Salz verliert bei dieser Temperatur regelmäßig 2–3.5% H₂O.

Nach der geschilderten Sachlage wird es nötig sein, die Formel C₇H₁₀O₁₀ des vorliegenden Gemenges von 2 drei-basischen Säuren noch sicherer zu beweisen; von den Alkalisalzen ist keines krystallisierbar, gut krystallisieren die Brucinsalze, sie eignen sich aber nicht zur Zerlegung des Säure-Gemisches, und ihre Analyse kann (gemäß Berechnung) keine Entscheidung bringen betreffs der in Betracht zu ziehenden Formeln.

Reduktion mittels Jodwasserstoffs: 7 g ganz erstarrte Roh-Säure I + II (S. 2020) im Kolben (mit eingeschliffenem Kühler) + 2 g roter Phosphor + 70 g konz. Jodwasserstoffsäure (1.7) 5½ Stdn. am Rückfluß gekocht, dann mit 100 ccm Wasser verdünnt, durch Filtration über Glaswolle der Phosphor, in der Lösung mittels Silbercarbonats der JH beseitigt, das Filtrat vom Jodsilber mit 3-n. Kalilauge neutralisiert und behufs

Entfernung der Phosphorsäure⁸⁾ mit konz. Chlorcalcium-Lösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; das Calciumphosphat verwandelt sich bei 24-stdg. Stehenlassen allmählich in mikroskopisch-derbe Kryställchen und wird dadurch leichter absaugbar; die abgetrennte Lösung verdampft man bis zum Beginn der Krystallisation von Chlorkalium, säuert mit konz. Salzsäure an und schüttelt 5-mal mit Äther, dessen Rückstand eine aus heißem Wasser leicht umkrystallisierbare Säure A neben wesentlichen Mengen von schwieriger krystallisierenden ungesättigten Säuren⁹⁾ enthält; A ist identisch mit Adipinsäure; Schmp. gef. 147°.

4.298 mg exsiccator-trockne Substanz: 7.775 mg CO₂, 2.64 mg H₂O.
C₆H₁₀O₄ (146.08). Ber. C 49.29, H 6.90. Gef. C 49.34, H 6.87.

0.5785 g Säure + 1 Tropfen Phenol-phthalein-Lösung → 7.8 ccm *n*-KOH; Äquiv.-Gew. ber. 73.04, gef. 74.17.

Salze. a) mit Calcium: Kaliumsalz-Lösung, bereitet aus Säure + ber. *n*-KOH, bleibt auf Zusatz von ber. Chlorcalcium (1:1) einige Zeit klar, liefert aber nach vorsichtiger Sättigung mit wenig Alkohol rasch einen reichlichen Niederschlag von dichten Wäzchen, teils aus Nadeln, teils aus kurzen Säulchen bestehend, nach 24 Stdn. abgesaugt, gewaschen mit 20-proz. Alkohol.

0.148 g luft-trocknes Salz: 0.041 g CaO.
C₆H₈O₄Ca + H₂O. Ber. Ca 19.82. Gef. Ca 19.80.

b) mit Zink: Gleichartige Kaliumsalz-Lösung + ber. Zinksulfat (1:10), nach kurzer Zeit auf der Oberfläche eine Haut, am Boden allmählich eine Kruste von dichten Wäzchen, nach 24 Stdn. abgesaugt, gewaschen mit Wasser.

0.1925 g bei 105° getrocknetes Salz: 0.0754 g ZnO.
C₆H₈O₄Zn. Ber. Zn 31.22. Gef. Zn 31.46.

c) mit Blei: Kaliumsalz-Lösung bereitet mit *n*/₈-KOH, versetzt mit ber. Bleiacetat (1:10), zunächst nur Opalisieren, nach wenigen Minuten Beginn der Krystallisation, rasch reichlich werdend; sehr charakteristische Büschel und Warzen von spießigen, mikroskopisch-derben Krystallen, nach einigen Stunden abgesaugt, gewaschen mit Wasser.

0.2366 g bei 105° getrocknetes Salz: 0.2029 g PbSO₄.
C₆H₈O₄Pb. Ber. Pb 58.99. Gef. Pb 58.59.

Die Identität meines Reduktionsproduktes mit Adipinsäure wurde ferner bekräftigt durch Misch-Schmelzpunkt und durch die Tatsache, daß eine als Präparat vorhandene Adipinsäure bei genauer Einhaltung obiger Bedingungen völlig gleichartige Salze lieferte¹⁰⁾.

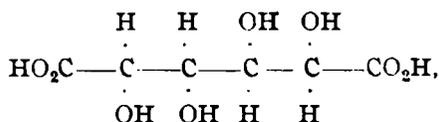
Demnach mußte mit der Reduktion meines Ausgangsmaterials eine Abspaltung von Kohlendioxyd verbunden gewesen sein, und dies veranlaßte folgende weitere Versuche.

⁸⁾ Dies ist nötig, weil sonst später die Phosphorsäure mit den organischen Säuren in den Äther übergehen würde.

⁹⁾ Baeyers Permanganat-Probe stark positiv!

¹⁰⁾ Meine Vorschriften betr. Darstellung von adipinsäurem Calcium, Zink und Blei bilden demnach auch wesentliche Ergänzungen der alten Arbeit von Dieterle u. Hell, B. 17, 2224 [1884], wo Angaben betr. Konzentration fehlen. — Bei solchen Identitäts-Fragen bietet ja die Gewinnung der Salze durch einfache Fällungs-Reaktion einen großen Vorteil und Zeitgewinn, wenn die erforderlichen Zahlen-Grundlagen schon vorliegen; vgl. hierzu Kiliani, B. 55, 92—95 [1922], 68, 371 [1930].

Verhalten der Äther-Roh-Säure (I + II) beim Erhitzen mit Wasser: Wenn man bei der Cyankalium-Reaktion ausgeht von der *d*-Mannozuckersäure,

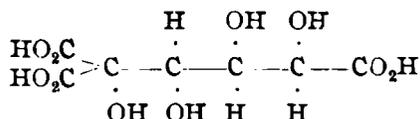


dann sollte man, falls meine Auffassung (l. c.) bezüglich Einschlebung eines Carboxyls lediglich dahin abzuändern ist, daß dieselbe an einem α -C erfolgt, als Hauptprodukt $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ direkt die gleiche drei-basische Säure erhalten, wie sie durch Oxydation der „Laevulose-carbonsäure“ entsteht; dieses letztere Oxydationsprodukt verhält sich aber nach einem neuerdings angestellten Versuch gegenüber Calciumacetat (S. 2021) ganz anders als mein Cyankalium-Produkt.

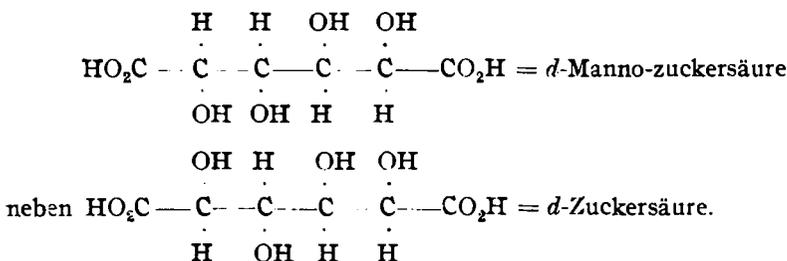
1 Tl. von Dülls Säure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_{10}$, gelöst in 5 Tln. Wasser, gibt bei Zusatz von je 4.5 ccm der vorschrittmäßigen Calciumacetat-Lösung sofort einen voluminösen, amorphen Niederschlag, der bald beginnt, sich in derbe Körnchen zu verwandeln; diese Umwandlung ist in $\frac{3}{4}$ Stdn. beendet, bei weiterem 12–14-stdg. Stehenlassen entwickeln sich aus diesen Körnern heraus mikroskopisch-derbe, breite Tafeln, einseitig scharf zugespitzt, nach Filtration, Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft (gemäß H_2O - und Ca-Bestimmung) identisch mit dem früher beschriebenen neutralen Salz $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_{10})_2\text{Ca}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Eine Identität der beiderlei drei-basischen Säuren erscheint also auch hiernach ausgeschlossen.

Ferner sollte eine dreibasische Säure



bei der Abspaltung von CO_2 liefern:



Bei dem nachfolgenden Versuch konnte aber keine von diesen beiden Säuren aufgefunden werden; die Analyse des schließlich gewonnenen Calciumsalzes spricht vielmehr dafür, daß das Hauptprodukt einen Furan-Ring enthält.

9 g ganz erstarrte Äther-Roh-Säure (S. 2020), bereitet aus „*d*-D.“, in 9 ccm Wasser gelöst, wurden in Kölbchen am Rückfluß 7 Stdn. im Heiz-

trichter gekocht, wobei durch vorgelegtes Barytwasser ganz unzweideutig eine langsame, aber ständige Entwicklung von CO_2 nachgewiesen werden konnte; nur schwache Verfärbung der Lösung, nach dem Erkalten bei 12-stdg. Stehen keine Andeutung von Krystallisation, also das Vorhandensein von Manno-zuckersäure-Dilactonau sgeschlossen; das Gleiche gilt betr. *d*-Zuckersäure, weil kein krystallisierbares saures Kaliumsalz gewinnbar; nach Verdunstung der gekochten Säure-Lösung über Schwefelsäure bis zum dicken Sirup kann letzterer durch kräftiges Rühren zum Erstarren gebracht werden; die entstandenen Krystalle sind aber ebenso stark hygroskopisch wie die Ausgangs-Säuren (I + II), und ihre Eigenschaften, sowie die ihrer Salze stimmen auf keine der bekannten zweibasischen Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ und ebensowenig auf Tiemanns Nor-iso-zuckersäure; endlich weicht sie in ihrem Verhalten zu Kupferacetat völlig ab von der Ausgangssubstanz: Sie gibt mit diesem Reagens (unter gleichen Bedingungen) in 12 Stdn. keine Fällung. Für die weitere Untersuchung erwies sich nur brauchbar das neutrale Calciumsalz.

Die Hauptmenge des nach obiger Vorschrift gewonnenen Erhitzungsproduktes, neutralisiert mit Kalilauge und verdünnt auf etwa 150 ccm, gab mit konz. Chlorcalcium-Lösung einen voluminösen, amorphen Niederschlag, der erst innerhalb einiger Tage sich langsam verwandelte in ein Haufwerk von strukturlosen Kügelchen; saugt man diesen ab unter Waschen mit 20-proz. Alkohol, trocknet auf Ton, löst denselben (nach Ausführung einer Calcium-Bestimmung) in der berechneten Menge *n*-ClH, verdünnt jetzt mit gleichem Volumen Wasser und fügt das berechnete Volumen kalt gesättigter Natriumacetat-Lösung hinzu, so fällt das Calciumsalz in reinerer Form aus und verwandelt sich dann in 12–24 Stdn. nahezu vollständig in sehr charakteristische (mikroskopische) Kugeln, zu reinigen wie der erste Niederschlag, an der Luft langsam konstantes Gewicht erreichend.

0.137 g luft-trocknes Salz bei 105° : 0.0326 g H_2O , nach Behandlung mit Oxalsäure: 0.0244 g CaO. — 6.435 mg bei 105° getrocknetes Salz: 6.935 mg CO_2 , 2.12 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. Verlust von $4\text{H}_2\text{O}$ 22.51. Gef. H_2O 23.80.

Ber. Ca 12.51. Gef. Ca 12.72.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Ca} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 29.01, H 3.25. Gef. C 29.39, H 3.69.

0.9746 g luft-trocknes Salz, entspr. 0.5847 g Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, gelöst in 3 ccm Salzsäure ($d = 1.1$) + 3 ccm Wasser 10 Min. in kochendem Wasser erhitzt, nach Erkalten verdünnt auf 20 ccm, $l = 2$, $\alpha = +0.67^\circ$, folg. $[\alpha]_D = +11.46^\circ$, ber. auf $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Für zweibasische Säuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ mit normaler C-Kette und mit Furan-Ring gibt es, wegen der *cis-trans*-Isomerie eine Anzahl von Möglichkeiten.

Zusammenfassend muß also schließlich gesagt werden: Trotz der beigebrachten, ziemlich umfangreichen, experimentellen Grundlagen wurde bisher leider kein sicherer Anhaltspunkt zur theoretischen Erklärung der Reaktion zwischen Cyankalium und manno-zuckersaurem Kalium gefunden. In erster Linie werde ich weiterhin versuchen müssen, das Gemisch der Roh-Säuren $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ mittels des Calciumacetat-Verfahrens besser in seine Bestandteile zu zerlegen und diese noch sorgfältiger zu untersuchen.

Zu der höchst auffälligen Labilität der Manno-zuckersäuren haben Nelson und Cretcher¹¹⁾ einen weiteren Beitrag geliefert: Jod haltige Kali-

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1231 [1930].

lauge veranlaßt sofort die Ausscheidung von Jodoform; meine Nachprüfung hat dies bestätigt.

Überraschend erscheinen ferner zwei neue Beobachtungen von mir:

I. a) Übergießt man 1 g feinst verriebenes *d*- oder *l*-Manno-zuckersäure-Doppellacton, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, in Kölbchen mit 14 ccm Methylalkohol, so entsteht bei leichtem Umschwenken zuerst klare Lösung, dann beginnt aber fast sofort eine Krystallisation: feine Nadelchen am Boden, bei ruhigem Stehenlassen, bald überlagert von einer Kruste aus mikroskopisch-derben Säulen, nach wenigen Stunden beendigt, abtrennbar durch einfache Filtration und Nachspülen mit wenig Methylalkohol; Ausbeute (luft-trocken) 37–40%.

0.2798 g luft-trocknes Produkt verloren im Vakuum über Schwefelsäure rasch 0.0476 g.

Ber. für $C_6H_6O_6 + CH_3.OH$ 15.54% $CH_3.OH$.

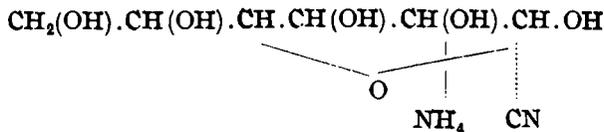
Ber. für $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ 17.15% H_2O . — Gef. 17.01%.

Mehrfache Wiederholung solcher Bestimmung ergab immer die gleiche Prozentzahl; da ferner der Schmelzpunkt, sowie $[\alpha]_D$ des Produktes für $C_6H_6O_6 + 2H_2O$ sprechen, kann es sich hier wohl nur um Dimorphie handeln.

b) Äthylalkohol erzeugt ganz andere Erscheinungen: 0.176 g feinst verriebenes Doppellacton + 2.5 ccm absoluter Alkohol (in Kölbchen), die Hauptmenge des Pulvers klebt sofort zusammen und legt sich am Boden fest, gelöst wird höchstens ein kleiner Bruchteil, keine Neubildung von Krystallen.

II. Durch Zufall wurde entdeckt, daß das mittels Methylalkohols gewonnene Produkt nach dem Trocknen im Vakuum bei 24-stdg. Liegen an der Luft genau wieder sein ursprüngliches Gewicht erreichte, und dann konnte ich leicht feststellen, daß jede beliebige Probe von Manno-zuckersäure-Dilacton nach dem Entwässern im Vakuum (also in Form von $C_6H_6O_6$) in 24 Stdn. an der Luft wieder genau 2 Mol. H_2O aufnimmt und dann konstant bleibt.

Anhang: Die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aldosen und Ketosen wird sehr befördert durch Zusatz einer kleinen Menge von Ammoniak¹²⁾. Diese Wirkung versuchte ich vor 2 $\frac{1}{2}$ Jahren durch zwei Formelschemata zu erklären¹³⁾; jetzt halte ich aber einen andersartigen Verlauf für wahrscheinlicher: Es wird zuerst $NH_4.CN$ entstehen und dies zur Aufhebung der Lactol-Bindung im Zucker-Molekül benützt:



dabei entsteht anfänglich also auch ein Ammonium-Alkoholat, wie früher angenommen, aber an einem anderen C-Atom.

¹²⁾ Kiliani, B. 21, 916 [1888].

¹³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 17 [1928].