

82. H. Kiliani: Zur Kenntnis der Mannozuckersäuren.

[Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 12. April 1943.]

Es ist höchst merkwürdig, daß die Mannozuckersäuren, deren *l*-Form ich im Jahre 1887 (also vor 56 Jahren!) entdeckte¹⁾, auch jetzt noch immer neue Rätsel aufgeben²⁾ — durch ihre hochgradige Labilität. Als Beitrag zur Klärung der Sachlage habe ich früher die Einwirkung von Cyankalium auf mannozuckersaures Kalium untersucht, hierbei eine dreibasische Säure $C_7H_{10}O_9$ mit schön krystallisiertem Ca-, Zn- und basischem Cu-Salz gewonnen und ich konnte unwiderlegbar beweisen, daß bei der Bildung dieser Säure 1 Mol. H_2O abgespalten wird³⁾. Diese Arbeit bedürfte aber nach einigen Richtungen der Ergänzung und einzelner Berichtigungen. Ich selbst kann leider keine Experimentalarbeit mehr leisten, während mehrere Kollegen wegen des derzeitigen Mangels an Mitarbeitern meine Anregung ablehnen mußten; deshalb drängt es mich, hier allgemein festzulegen, was in obiger Frage zu berichtigen und zu ergänzen ist.

Die „Säure I“⁴⁾ war offenbar $C_7H_8O_8$, d. h. ein Monolacton der 3-basischen Säure $C_7H_{10}O_9$.

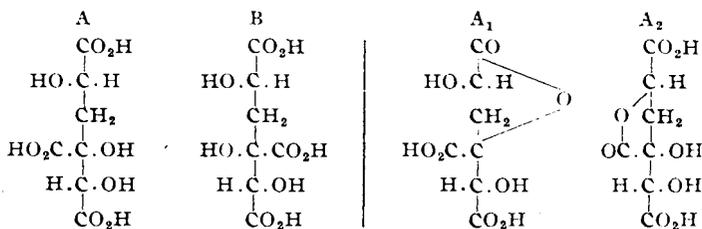
$C_7H_8O_8$. Ber. C 38.17, H 3.66. Gef. C 38.04, H 3.69⁴⁾.

Die frühere Formel⁵⁾ für das sehr schön krystallisierende basische Kupfersalz ist jetzt natürlich abzuändern in $(C_7H_7O_8)_2Cu_3 + Cu(OH)_2 + 18H_2O$ oder vermutlich besser in $C_7H_7O_8Cu \cdot CuOH + 9H_2O$, womit die damals gefundenen Analysenzahlen annähernd übereinstimmen:

$C_7H_7O_8Cu \cdot CuOH + 9H_2O$. Ber. H_2O 29.94, Cu 23.48. Gef. H_2O 29.08, Cu 23.16.

$C_7H_7O_8Cu \cdot CuOH$. Ber. C 22.15, H 2.13. Gef. C 20.92, H 2.80.

Von den beiden Produkten aus *d*-Mannozuckersäure⁶⁾ A und B kann ferner jedes zweierlei Mono- γ -Lactone bilden, z. B. $A \rightarrow A_1$ und A_2 :



Die in derselben Arbeit als „Säure II“ bezeichnete Mutterlaugen-substanz (von Säure I) wird also schon aus diesem Grunde ein Gemenge gewesen sein und ihre Drehung ist deshalb keine brauchbare Unterlage für irgendwelche Schlußfolgerungen, wie ich dies getan hatte⁷⁾. Außerdem halte ich es jetzt für möglich, daß diese „Säure II“ auch unverändert gebliebenes Doppellacton beigemengt enthält. Das Doppellacton

¹⁾ B. 20, 341 [1887].

²⁾ Vergl. Rehorst, B. 75, 1644 [1942].

³⁾ B. 65, 1272 [1932].

⁴⁾ B. 64, 2020 [1931]. Bei der „Darstellung“ S. 2019, Zeile 15 (v. o.) ist statt „verdampft“ zu setzen „verdunstet bei 35°“.

⁵⁾ B. 61, 1162 [1928].

⁶⁾ B. 65, 1273 [1932].

⁷⁾ B. 64, 2021 [1931].

für sich allein ist zwar äußerst schwer löslich in Äther, aber im sirupösen Gemenge mit einer Anzahl von anderen Substanzen kann es wohl leicht löslich werden⁸⁾, also mit der Roh-Säure in den Äther übergehen. Wenn dies zutrifft, wird weiter erklärlich, daß ich als Reduktionsprodukt der Roh-Säure die Adipinsäure fand.

Demnach wäre bei Neubearbeitung der Cyankalium-Reaktion zunächst die „Roh-Säure“⁹⁾ genau nach meiner damaligen Vorschrift darzustellen, dann aber eine bessere Zerlegung dieses Produktes in seine einzelnen Gemengteile ausfindig zu machen und endlich dürfte zum Reduktionsversuch (mit Jodwasserstoff) nur ein einheitliches Lacton $C_7H_8O_8$ benützt werden.

Anhang: Schon vor Jahrzehnten ist mir aufgefallen, daß E. Fischer in keiner seiner Abhandlungen den Krystallwasser-Gehalt der beiden Doppellactone erwähnt: überall gebraucht er nur die Formel $C_6H_8O_6$. Als Grund hierfür vermute ich, daß schon damals einer seiner Mitarbeiter zufällig die starke Hygroskopizität der im Vak. getrockneten Krystalle beobachtet hat, ohne aber festzustellen, bis zu welcher Grenze die Wiederaufnahme von Wasser an der Luft fortschreitet; dies letztere habe ich getan¹⁰⁾ und gefunden, daß schließlich wieder genau „ $2H_2O$ “ erreicht werden. Andererseits habe ich bei diesen Doppellactonen im Laufe der Jahrzehnte vielmals die Krystallwasser-Bestimmung im Vak. als Identitäts-Nachweis ausgeführt und dabei immer die für $2H_2O$ berechneten 17% gefunden. Demnach ist es viel einfacher und besser, für weitere Bearbeitung (wenn irgend möglich) die an der Luft unveränderlichen Krystalle $C_6H_8O_6 + 2H_2O$ zu verwenden und nicht die im Vak. getrocknete Substanz.

⁸⁾ Vergl. hierzu meine Ausführungen Arch. Pharmaz. **251**, 584/585 [1913].

⁹⁾ B. **64**, 2020 [1931]. ¹⁰⁾ B. **64**, 2026 [1931].