

Über eine neue Isomere der Gluconsäure.

Von M. Hönig.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1879.)

Von der Gruppe der Kohlenhydrate angehörigen Säuren, denen die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$ zukommt, sind uns bisher drei bekannt geworden: Die Mannitsäure, Gluconsäure und Dextronsäure.

Chemisch sind diese drei Isomeren vorzüglich dadurch charakterisirt, dass die Mannitsäure nach den Untersuchungen von Gorup Besanez¹ beim Behandeln mit kohlsauren Salzen zwei ihrer Wasserstoffatome gegen Metallatome austauscht und durchwegs leicht lösliche und unkrystallisirbare Salze liefert, während bei den beiden anderen durch Metallcarbonate bloß ein Atom Wasserstoff ersetzt wird und leicht und gut krystallisirende Salze der alkalischen Erden, nicht aber der Alkalien, erhalten werden können. Die Glucon- und Dextronsäure unterscheiden sich nach Habermann² nur in den etwas verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen ihrer Salze und dem abweichenden Molekularrotationsvermögen der freien Säuren.

Gelegentlich meiner Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Gluconsäure³ konnte ich die Beobachtung machen, dass Salpetersäure von etwas geringerer Concentration als der Dichte 1·4 entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz ohne Einwirkung auf freie Gluconsäure bleibt, indem es mir nachher beim Abstumpfen mit kohlsauren Alkalien gelang, zum Unterschied von den drei oben genannten Säuren gut krystallisirende Salze der Alkalien zu erhalten. Da mir jedoch

¹ Annal. d. Ch. und Ph. Bd. 118, 259.

² Annal. d. Ch. und Ph., Bd. 162, S. 297.

³ Sitzber. d. Akad. d. Wissensch., LXXVIII. Bd., II. Abth., 1878.

bei Anstellung des ersten Versuches die Concentration der angewendeten Salpetersäure nicht genau bekannt war, wollte es mir ein zweites und drittes Mal bei beliebig gewählter Concentration der Salpetersäure nicht gelingen, den Versuch mit dem gleichen Erfolge durchzuführen und es bedurfte erst einer Reihe von systematisch angestellten Experimenten mit Salpetersäuren von verschiedenen Concentrationsgraden, um wieder zu dem früher erwähnten Resultate gelangen zu können.

Eine Einwirkung auf die Gluconsäure in der angedeuteten Richtung erfolgt nämlich nur bei Anwendung einer Salpetersäure von der Dichte = 1·3.

Das am besten krystallisirende Salz ist das Ammonsalz und man erhält dasselbe auf folgendem Wege: Möglichst trockene freie Gluconsäure wird mit dem 2—3fachen Gewicht Salpetersäure von der oben angegebenen Concentration so lange bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Stumpft man diese mit wässerigem Ammoniak ab und dampft soweit ein, dass sich in der Flüssigkeit beim Wegnehmen vom Wasserbade deutliche Schichtung zu zeigen beginnt, so erhält man in der Regel schon nach wenigen Stunden aus der soweit concentrirten Lösung sehr schön ausgebildete, wasserhelle Krystalle des monoklinen Systems, welche sich ziemlich rasch vermehren und von dem später mit zur Ausscheidung gelangenden salpetersauren Ammon sehr leicht durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren oder durch Behandeln mit verdünntem, circa 60% Alkohol, in dem das organisch saure Ammonsalz nur wenig löslich ist, getrennt werden können.

Ob das Salz vollkommen rein ist, lässt sich sehr gut daran erkennen, dass eine Probe desselben beim Trocknen auf 100° C. im luftverdünnten Raume vollkommen intact bleibt; die geringsten Mengen von beigemengtem salpetersauren Ammon verursachen in dem Falle ein Zusammenbacken und Bräunen der Substanz.

Dem vollständig gereinigten Product kommt die Formel $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zu, und ich will es mit dem Namen

paracluconsaures Ammon belegen.

I. 0·4162 gr. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5135 gr. Kohlensäure und 0·2682 gr. Wasser.

II. 0·3218 gr. wie früher getrockneter Substanz lieferten 17·9 CC. Stickstoff bei einer Temperatur von 18° C. und 745 Mm. Barometerstand.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)C$
C.....	33·65	—	33·80
H.....	7·16	—	7·04
N.....	—	6·31	6·48

Beim Erhitzen bis auf 120° C. bleibt das paragluconsaure Ammon vollkommen unverändert, darüber hinaus beginnt es sich unter Bräunung allmählig zu zersetzen und gibt Ammoniak ab. Hält man das Temperaturintervall 120—130° C. ein, bis die ganze in einem Retörtchen zu erhitzende Substanz sich durchwegs gebräunt hat, so entweicht nur wenig Ammoniak, und es resultirt ein Rückstand, der sich ausserordentlich leicht im Wasser löst. Nach dem Eindunsten erstarrt die wässrige Lösung beim Stehen zu einer strahlig anschiessenden Krystallmasse, der nach wiederholtem Reinigen mit Thierkohle gleichfalls noch die Zusammensetzung $C_6H_{11}(NH_4)O_7$ zukommt, wie dies die folgenden analytischen Daten beweisen.

I. 0·3426 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0·4218 gr. Kohlendioxyd und 0·2232 gr. Wasser.

II. Aus 0·3405 gr. Substanz resultirten 18·5 CC. Stickstoff A = 16° C., b = 740·5 Mm.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}(NH_4)O_7$
C.....	33·58 %	—	33·80 %
H.....	7·24 „	—	7·04 „
N.....	—	6·17 %	6·48 „

Zu dem im Wasser ganz gleich leicht löslichen und in demselben Habitus krystallisirenden Ammonsalz gelangt man auch, wenn man die aus dem paragluconsauren Ammon durch Ueberführen in das Bleisalz und Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure mit Ammoniak absättigt. Ob und inwieweit man es hier mit einer anderen Isomere der Glucon-

säure zu thun hat, muss vorläufig unentschieden bleiben, da das aus diesem Ammonsalz durch genaues Hinzufügen der stöchiometrischen Kalimenge erhaltene Kalisalz seinem Aussehen nach, sowie in Bezug auf seine leichte Löslichkeit im Wasser dem, wie weiterfolgend beschrieben, dargestellten paragluconsauren Kali fast vollkommen gleicht.

Die freie Paragluconsäure, wie sie durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten wird, stellt einen fast farblosen stark sauer schmeckenden Syrup dar, welcher auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigt. Wie die Gluconsäure ist sie in starkem Weingeist unlöslich und wird ihre wässrige Lösung von Metallsalzen nicht gefällt.

Das paragluconsaure Kali wird gleichfalls krystallisirt erhalten, wenn man die, wie früher angegeben, mit Salpetersäure von der $d=1.3$ behandelte freie Gluconsäure mit kohlensaurem Kali abstumpft und fractionirt krystallisiren lässt. Zuerst schießt Kalisalpeter an; die Mutterlauge wird an der Pumpe von den erhaltenen Krystallen so oft getrennt, als sich beim weiteren Einengen noch eine Spur von salpetersaurem Kali ausscheidet, worauf sie, schon dem völligen Eintrocknen nahe, zu wawellitartig aussehenden Krystallbüscheln erstarrt.

Die Analyse des einmal umkrystallisirten Productes ergab nach dem Trocknen bei 100° C. im Vacuum folgende Zahlen:

I. 0.2973 gr. Substanz lieferten 0.1121 gr. schwefelsaures Kali.

II. Von 0.3047 gr. Substanz resultirten 0.3404 gr. Kohlensäure und 0.1322 gr. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet.
	I	II	$C_6H_{11}KO_7$
C	—	30.47	30.75
H	—	4.82	4.69
K	16.91	—	16.70

Die paragluconsauren Salze der alkalischen Erden konnten nicht krystallisirt erhalten werden und bildet dieser Umstand mit ein wesentliches Moment zur Unterscheidung der Gluconsäure von der Paragluconsäure.

Zu ihrer Darstellung wurde die Lösung der Gluconsäure in Salpetersäure von der $d = 1.3$ mit kohlensauen Erden abgcsättigt.

Beim Baritsalze speciell wurde in ganz ähnlicher Weise, wie beim Kalisalz, durch fractionirte Krystallisation der sich zuerst ausscheidende salpetersaure Barit getrennt, während beim Kalksalz die Trennung vom salpetersauren Kalk durch absoluten Alkohol bewirkt wurde.

Das Baritsalz stellt, in der Weise gewonnen, nach dem völligen Eintrocknen eine schwach gelblich gefärbte, glasartige, spröde amorphe Masse dar, die im Wasser sehr leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Form weisser Flocken niederfällt.

0.3384 gr. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.1509 gr. schwefelsauren Barit.

	$C_6H_{11}BaO_7$ ¹	Gefunden.
Ba.....	26%	26.23%

Das Kalksalz wird bei seiner Darstellung als weisser flockiger Niederschlag erhalten, der, nach dem Trocknen zerrieben, ein weisses amorphes Pulver gibt.

0.3145 gr. Substanz, bei 100° C. getrocknet, lieferten 0.1016 gr. schwefelsauren Kalk.

	$C_6H_{11}CaO_7$ ²	Gefunden.
Ca.....	9.35%	9.51%

Die wässerigen Lösungen der paragluconsauren Salze werden durch neutrales essigsäures Blei nicht gefällt; beim Zusatz von basisch essigsäurem Bleioxyd jedoch entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen die Zusammensetzung $C_6H_8Pb_2O_7$ besitzt.

0.3546 gr. Substanz gaben 0.2603 gr. Bleioxyd; das entspricht 68.15% Blei, während die obige Formel 68.31% Blei verlangt.

Mit dem Abschlusse dieser Mittheilungen beschäftigt, gelange ich zur Kenntniss der jüngst in den Berichten der deutschen

¹ Ba = 86.5.

² Ca = 20.

chemischen Gesellschaft¹ im Auszuge veröffentlichten Arbeit von O. Grieshammer „Über die Einwirkung von Brom auf Rohrzucker“.

Er erhält, etwas abweichend von Hlasiwetz und Habermann, die bei der Einwirkung von Chlor etc. auf Rohrzucker zu denselben Resultaten wie beim Traubenzucker kamen, also Gluconsäure fanden, eine mit der Gluconsäure isomere Säure, die sowohl krystallisirende Salze der alkalischen Erden, als der Alkalien lieferte.

Hält man die früher schon bekannt gewordenen Resultate über die Säuren von der Formel $C_6H_{12}O_7$ aus der Gruppe der Kohlenhydrate mit den in der vorstehenden Abhandlung von mir, sowie die von Grieshammer gefundenen zusammen, so sind uns jetzt 5 isomere Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ bekannt, die sich in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze in folgendes Schema bringen lassen.

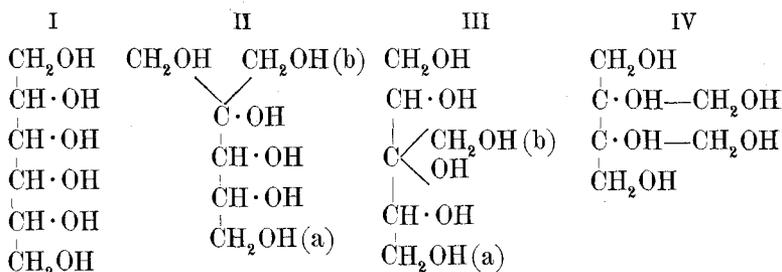
Name der Säure	freie Säure	Salze der Alkalien	Salze der alkal. Erden
Mannitsäure	amorph	amorph	amorph
Gluconsäure	„	„	krystallisirt
Dextronsäure	„	„	„
Paragluconsäure	„	krystallisirt	amorph
Gluconsäure von Grieshammer	„	„	krystallisirt

Vergleicht man nun, inwieweit sich diese Ergebnisse experimenteller Forschung mit den Anschauungen der herrschenden Theorie in Einklang bringen lassen, so findet man, dass mit der Zahl 5 noch keineswegs alle möglichen isomeren Säuren der Formel $C_6H_{12}O_7$ erschöpft sind.

Es lassen sich nämlich zunächst, wenn man die beschränkende Annahme macht, dass ein Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe festzuhalten vermag — wie schon Fittig² nachgewiesen hat — nur vier sechssäurige Alkohole aufstellen.

¹ Jhrg. 12, 2100.

² Festschrift 1871.



Das Schema I und IV lässt der vollkommenen symmetrischen Anordnung zufolge nur je eine Säure zu, von II und III hingegen sind je zwei Säuren möglich, je nachdem man sich die C=O·OH-Gruppe in der Stellung *a* oder *b* denkt.

Im Ganzen wäre somit die Möglichkeit von 6 Isomeren gegeben; es kommt jedoch noch eine siebente hinzu, wenn man mit Fittig für die Mannitsäure speciell, um die Thatsache, dass sie sich wie eine 2basische Säure verhält, zu erklären, eine innere Oxydation annimmt und diese durch folgende Formel veranschaulicht.

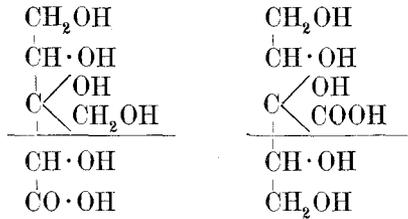


Wenn man wie üblich für die Gluconsäure die normale Structurformel gelten lässt, so bleibt für die hier in Betracht zu ziehende Paragluconsäure nur die Wahl zwischen einer sich aus den Schemen II und III ergebenden Formeln; denn der Art ihrer beschriebenen Bildungsweise nach muss die letztgenannte Säure als ein Zwischenglied der Gluconsäure zu denen mit Salpetersäure sich ergebenden Oxydationsproducten angesehen werden, und da als solche von mir¹ Zuckersäure, eventuell Weinsäure und Oxal-

¹ Sitzungsberichte der k. Wiener Akad. der Wissensch., LXXVIII, Bd., II. Abth., 1878.

säure nachgewiesen wurden, so muss die zu wählende Formel noch ungezwungen die Bildung namentlich der beiden letztangeführten Säuren zulassen.

Am relativ einfachsten geschieht dies wohl durch die Wahl einer der sich aus III ergebenden Formeln:



Brünn, Laboratorium des Prof. Dr. Habermann.
