

## Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten.

Von J. Habermann und M. Hönig.

### Zweite Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

In unserer ersten Abhandlung<sup>1</sup> gelangten jene Resultate zur Mittheilung, welche wir bei der Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf neutrale und alkalische Lösungen der Dextrose, Levulose, Saccharose und des Invertzuckers erhalten haben.

In dem Folgenden wollen wir über die Wahrnehmungen berichten, die wir bei der Einwirkung des obgenannten Hydroxydes auf neutrale und alkalische Lösungen der Galaktose, des Milchzuckers, der Maltose, des Sorbins, des Dulcits und Mannits gemacht haben.

Bezüglich der Methode, die wir bei diesen Zuckerarten einhielten, kann bemerkt werden, dass sie völlig mit der von uns bei dem früheren Anlass eingehaltenen übereinstimmt, so zwar, dass wir diesbezüglich auf unsere erste Abhandlung verweisen können.

Galaktose. Dieser Zucker wurde von uns, aus durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtem Milchzucker, nach der von Soxhlet gegebenen Vorschrift<sup>2</sup> dargestellt und repräsentirt nach vollzogener Reinigung durch Umkrystallisiren aus 70 Proc. Alkohol eine rein weisse, krystallinische Masse. Bei dieser Darstellung haben wir als zweites Spaltungsproduct des Milchzuckers

<sup>1</sup> Diese Monatshefte III. Bd. 651.

<sup>2</sup> Journ. f. pr. Chem. N. Folge 21, 269.

mit vollständiger Sicherheit die Dextrose constatirt, was hervorgehoben zu werden verdient, weil Soxhlet den auf die Spaltung des Milchzuckers gemachten Angaben Fudakowski's zwar nicht direct widerspricht, jedoch aber mit einigem Zweifel begegnet, indem er auf S. 270 der obcitirten Abhandlung sagt: „Die alkoholischen Waschflüssigkeiten (vom Reinigen der Galaktose), von denen die erste noch dünn syrupös war, wurden bei Seite gestellt und zeigten dieselben auch nach mehreren Monaten keine Krystallisation, obwohl eine solche nach den Angaben Fudakowski's zu erwarten gewesen wäre, da diese Lösungen den in Weingeist leichter löslichen Traubenzucker enthalten mussten.“

Die von uns bei der Abscheidung der Galaktose erhaltenen weingeistigen Mutterlaugen erstarrten bei den mehrfach wiederholten Darstellungen nach dem Abdunsten des Weingeistes nach längerem, oft mehrmonatlichem Stehen, wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hatten, fast bis auf den letzten Rest zu einem Krystallbrei, welcher sich nach vollzogener Reinigung durch Abnutschen mittelst einer Filtrirpumpe, Aufstreichen auf poröse Thonplatten und wiederholtes Umkrystallisiren aus 90 Proc. Weingeist, als aus Dextrose bestehend erwies. Namentlich ist es das Drehungsvermögen der Krystalle, welches über ihre Natur keinen Zweifel aufkommen lässt: dasselbe wurde von uns für das gelbe Licht zu  $\alpha_D = 53 \cdot 12$ , für die Übergangsfarbe zu  $\alpha_j = 54 \cdot 07$  gefunden. Diese Werthe stimmen mit den von Soxhlet und Tollens für Traubenzucker<sup>1</sup> ermittelten in höchst befriedigender Weise überein.

Was aber die bei der Einwirkung von Kupferoxydhydrat erhaltenen Zersetzungsproducte der Galaktose anbelangt, so haben wir auch hier, wie in allen früheren Fällen, die Wahrnehmung gemacht, dass die Qualität derselben die gleiche ist, ob nun die Einwirkung in neutraler oder alkalischer Lösung erfolgte und dass sich eine Verschiedenheit wieder nur in Bezug auf die Zeitdauer des Reactionsverlaufes geltend macht.

Die beobachteten Oxydationsproducte waren :

---

<sup>1</sup> Journ. f. pr. Chem. N. F. 21, 253.

1. Kohlensäure. 2. Ameisensäure, welche mit Wasserdämpfen durch Destillation abgeschieden und in das Barytsalz überführt wurde. Dieses gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2576 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0.2634 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 60.12 Proc. Baryum entsprechen. — Die Theorie verlangt 60.35 Procent Baryum.

3. Glycolsäure in sehr geringer Menge. Sie wurde aus der von der Ameisensäure getrennten Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen und dadurch isolirt, dass im ätherischen Auszug der Äther abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, durch kohlsauren Kalk abgessätigt und der glycolsaure Kalk durch vorsichtiges Hinzufügen von Weingeist abgeschieden wurde, um dann noch mehrfach umkrystallisirt zu werden.

Die bei der Analyse dieses Kalksalzes erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0.2937 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0855 Grm. Calciumoxyd, das entspricht 20.81 Proc. Calcium, während die Rechnung 21.05 Proc. Calcium verlangt.

4. Milchsäure. Sie wurde stets in relativ reichlicher Menge in dem Ätherauszuge aufgefunden und von der Glycolsäure in der früher angegebenen Art durch fractionirtes Fällen des Kalksalzes mit Weingeist getrennt.

Das Kalksalz, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, resultirte schliesslich in Form von völlig farblosen, aus Nadelchen bestehenden, warzenförmigen Krystallaggregaten. Dieselben waren leicht löslich in Wasser und auch nicht allzuschwer in Weingeist.

Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

- a) 0.7830 Grm. lufttrockener Substanz gaben im Vacuum nach mehrstündigem Trocknen bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz 0.2151 Grm. Wasser ab; das sind 27.47 Proc.
- b) 0.3213 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0.0830 Grm. Calciumoxyd; das entspricht 18.45 Proc. Calcium. Der Grad der Übereinstimmung mit den

berechneten Werthen ergibt sich durch folgende Nebeneinanderstellung:

	Gefunden	Berechnet $(C_3H_5O_3)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O^1$
Wasser . . . . .	27·47 %	29·22 %
Calcium . . . . .	18·45 „	18·34 „

5. Eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Äther unlösliche Säure (respective ein Säuregemisch), deren Kalksalz amorph und in Alkohol unlöslich ist. Der Calciumgehalt der mit Alkohol gesättigten und durch fractionirte Fällung gereinigten Verbindung zeigte für verschiedene Darstellungen ähnliche Schwankungen, wie wir sie in der ersten Abhandlung für die analogen Producte der seinerzeit untersuchten Zuckerarten constatiren konnten und es liegt demnach auch für die Galaktose, wenn nicht die Wahrscheinlichkeit, so doch die Möglichkeit vor, dass sich bei der Oxydation neben den oben charakterisirten Säuren auch noch andere einbasische, mehratomige mit 4—6 Atomen Kohlenstoffgehalt bilden.

6. Ausserdem fand sich stets ein Rest von unverändertem Zucker.

Über den Verlauf der Oxydation können wir die folgenden Beobachtungen mittheilen: Das Kupferoxydhydrat begann sich bald in neutraler, viel rascher noch in alkalischer Lösung, nach beginnendem Sieden zu verfärben; es war nach halbstündigem Kochen gelbgrün und nach einer Stunde nahezu rein rothgelb. Fast gleichzeitig mit der eintretenden Verfärbung des Kupferoxydhydrates begann sich das Barytwasser in dem an dem oberen Ende des Rückflusskühlers angebrachten Peligot'schen Apparate zu trüben, doch war die Trübung anfangs wenig stark. Bei den später eingetragenen Partien von Kupferoxydhydrat erfolgte die Reduction merklich schneller und die Kohlensäureentwicklung wurde sehr reichlich. Später nahm die Intensität der Reaction wieder ab und es kann gesagt werden, dass, wenn sie auch im Allgemeinen einen ähnlichen Verlauf wie beim Traubenzucker

<sup>1</sup> Nach Wislicenus.

zeigte, doch durchschnittlich bei der Galaktose etwas rascher verlief als bei jenem Zucker.

---

Milchzucker. Das von uns für die Untersuchung verwendete Präparat, wurde aus käuflichem Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Kochen der Lösungen mit Thierkohle etc. dargestellt. Der Verlauf der Reaction zeigte nichts Auffälliges und ähnelte in Bezug auf die Zeitdauer der einzelnen Erscheinungen den seinerzeit beim Rohrzucker angegebenen Beobachtungen; auch hier geht allem Anscheine nach der Oxydation die Inversion voraus.

Ebenso zeigen sich die erzielten Oxydationsproducte nicht verschieden von jenen der Galaktose und nur die Mengenverhältnisse sind namentlich zwischen Milchsäure und Glycolsäure andere; d. h. es wurde stets die Glycolsäure beim Milchzucker in grösserer Menge gefunden, als bei der Galaktose. Die Ursache dieses Factums ist leicht verständlich und bedarf keiner weiteren Erörterung.

Die einzelnen Producte wurden in der mehrfach angegebenen Art getrennt und verificirt.

---

Maltose. Die Darstellung dieser Zuckerart ist uns stets in befriedigender Weise nach der von Herzfeld<sup>1</sup> gegebenen Vorschrift gelungen und verdient dieselbe nach unseren Erfahrungen den Vorzug vor jedem anderen bisher bekannten Recept.

Das Kupferoxydhydrat wird durch die Maltose ausserordentlich rasch, namentlich in alkalischer Lösung reducirt; doch lassen sich auch hier, allen Wahrnehmungen nach, insbesondere in neutraler Lösung drei Stadien bei dem Processe unterscheiden. In dem ersten Abschnitte, in welchem die Reduction des Kupferoxydhydrates etwas träge erfolgt, findet unzweifelhaft Inversion statt, während in der zweiten und dritten Phase die Erscheinungen in ähnlicher Weise wie beim Traubenzucker auftreten und es sind auch die Zersetzungsproducte der Maltose in qualitativer, wie in quantitativer Beziehung dieselben, wie bei der Dextrose.

---

<sup>1</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 820, 209.

Sorbin. Von dieser kostspieligen Substanz haben wir 25 Grm. von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und bildete das Präparat nicht ganz rein weisse, harte, sehr süss schmeckende Krystalle. Die Einwirkung des Kupferoxydhydrates wurde mit je 5 Grm. Substanz u. z. theils in neutraler, theils in alkalischer Lösung mehrfach wiederholt und war der Verlauf der Reaction von allen bisher untersuchten Zuckerarten insoferne verschieden, als sie sich energischer und rascher verlaufend, wie in den übrigen Fällen, gestaltete. Schon in neutraler Lösung trat mit beginnender Erwärmung Verfärbung des Kupferoxydhydrates ein, die bei Beginn des Siedens deutlich die Bildung von Kupferoxydul verrieth und nach 10—15 Minuten war der Oxydschlamm gelbroth. Dabei hatte sich das Barytwasser im Peligot'schen Apparat anfangs nur wenig getrübt, während die Kohlensäureentwicklung in den späteren Stadien eine überaus reichliche wurde. Die Umwandlung des blauen Oxydschlammes in den rothen des Kupferoxyduls war stets eine sehr rasche und wurde erst dann träger, nachdem schon reichliche Mengen von Kupferoxydhydrat eingetragen worden waren.

Beim Arbeiten in alkalischer Lösung zeigte sich die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung, obwohl alkalisch reagirend, stark blaugrün gefärbt. Wurde diese Lösung indessen erwärmt, so entfärbte sie sich unter Abscheidung von etwas Kupferoxydul, welches Verhalten auf das Vorhandensein von kräftig reducirend wirkenden Verbindungen, welche vielleicht als Zwischenproducte auftreten, hinweist.

Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass in allen Fällen, in welchen der Process bis zur Verlangsamung der Reduction des Kupferoxydhydrates geführt wurde, in der Flüssigkeit kein Sorbin nachgewiesen werden konnte, trotzdem sich diese Zuckerart durch überaus grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Als Producte der Oxydation haben wir in dem vorliegenden Falle beobachtet: 1. Sehr reiche Mengen an Kohlensäure, 2. Relativ sehr erhebliche Mengen von Ameisensäure. 3. Eine sehr geringe Menge einer in Äther löslichen braun gefärbten Substanz, welche durch kohlensaure Salze nur zum Theil abgesättigt werden konnte.

Die Natur dieses Körpers festzustellen, gelang uns wegen der geringfügigen Menge nur insoweit, dass wir sagen können, er stellt ein Gemenge einer indifferenten, harzartigen Substanz mit einer Säure dar, welche durch Bleizucker nicht gefällt werden kann und deren Barytsalz aus wässriger Lösung durch reichlichen Zusatz von Alkohol als braune, klebrige, nach dem Trocknen leicht zerreibliche, amorphe Masse abgeschieden wurde.

4. Eine Säure von der einfachsten Formel  $C_3H_4O_6$ , also von der Zusammensetzung der Glycerinsäure. Diese Säure haben wir in der mit Äther geschüttelten Flüssigkeit aufgefunden und sie daraus als Barytsalz durch Absättigen mit kohlen-saurem Baryt und Eindampfen auf dem Wasserbade abgeschieden. Die Baryt-Verbindung wurde nur nach längerem Stehen, wiederholtem Eintrocknen und Aufweichen mit Wasser krystallisirt erhalten. Einmal in diesen Zustand übergeführt, konnte sie durch Abnutschen des dicken Breies auf einem Platinfilterchen, Aufstreichen auf einer porösen Thonplatte und Umkrystallisiren aus geringen Wassermengen leicht gereinigt werden. Sie bildete schliesslich eine weisse, strahlig krystallinische Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus durchaus gleichartigen, farblosen Krystallnadelchen bestehend erwies. Das Salz reducirte Fehling'sche Kupferlösung nicht und gab bei der Analyse das folgende Resultat:

1. 0.1096 Grm. bei  $100^\circ$  C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.0735 Grm. schwefelsauren Baryt, das entspricht 39.43 Proc. Baryum.
2. 0.1492 Grm. trockener Substanz lieferten 0.1011 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich 39.84 Proc. Baryum.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$(C_3H_5O_4)_2Ba$
Baryum . . . . .	39.43 %	39.84 %	39.48 Proc.

Wenn nun einerseits die erhaltenen analytischen Werthe dafür sprechen, dass das untersuchte Salz nichts Anderes als glycerinsaures Baryt darstellt, so ist doch andererseits die Übereinstimmung zwischen den von uns über das Salz gemachten Wahrnehmungen und den über das glycerinsaure Baryt vorliegenden allerdings ziemlich mangelhaften Angaben, keine sehr befriedi-

gende, indem der glycerinsäure Baryt als aus kugligen, von kleinen Blättchen zusammengesetzten Krystallaggregaten bestehend, beschrieben wird. Allerdings muss hiezu bemerkt werden, dass sich diese Angaben auf eine aus Weingeist krystallisirte Substanz beziehen, während wir unsere Krystallnadelchen, wie angegeben, aus wässriger Lösung erhalten haben. Da in Bezug auf die analytischen Daten die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Verbindung das Salz einer Zuckersäure repräsentirt, so haben wir ferner den Versuch gemacht, aus der Barytverbindung mit Zuhilfenahme von schwefelsaurem Kali und Essigsäure saures zuckersaures Kali darzustellen. Der Erfolg war insofern ein vollständig negativer, als wir die letztgenannte Verbindung nicht erhalten haben und dafür eine wellitartig anschliessende krystallinische Substanz erhielten, welche mit dem glycerinsäuren Kali übereinstimmend zusammengesetzt ist.

0·1329 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·0795 Grm. schwefelsaures Kali, das sind 26·84 Proc., während die Formel 27·13 Proc. verlangt.

Aber auch jetzt können wir die Frage, ob die in Rede stehende Säure wirklich Glycerinsäure ist, endgiltig nicht beantworten, weil über das normale glycerinsäure Kali keine Angaben in der Literatur zu finden sind und weil wir über die zum weiteren Studium nothwendigen Mengen unserer Säure nicht verfügen.

---

Mannit und Dulcit wirken weder in neutraler noch in alkalischer Lösung auf Kupferoxydhydrat ein und stimmt dieses Verhalten mit jenem gegenüber Fehling'scher Lösung vollständig überein.

---

Die im Vorstehenden mitgetheilten Wahrnehmungen zeigen im Allgemeinen grosse Übereinstimmung mit denjenigen, welche wir in unserer ersten Abhandlung über eine Anzahl anderer Zuckerarten mitgetheilt haben und es lässt sich die Bildung der meisten jetzt und früher beobachteten Oxydationsproducte in



ziemlich einfacher Weise erklären, wenn man für die Glucose, Levulose und den Sorbin die Auffassung als isomere fünfatomige Aldehyd- respective Ketonalkohole gelten lässt. Es bildet für diese Auffassung auch die von uns unter den Oxydationsproducten des Sorbins aufgefundene Glycerinsäure, die sich möglicherweise auch bei den anderen Zuckerarten bildet, kein Hinderniss. Dagegen lässt sich die beobachtete reichliche Bildung von Milchsäure bei der Galactose und dem Milchzucker durch Oxydation in ungezwungener Weise kaum erklären, wenn man auch für diese Zuckerart eine der obigen ähnliche Annahme über die Constitution derselben macht.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie.

---