

Über die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf Zuckersäure¹⁾

von

Dr. Hugo Schrötter.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In dem letzten Hefte von Liebig's Annalen, Bd. 245 befindet sich eine Untersuchung von O. Soht und B. Tollens, in welcher unter Anderem der Nachweis erbracht wird, dass die Zuckersäure mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, ebenso Dehydroschleimsäure liefert, wie die isomere Schleimsäure bei gleicher Behandlung.

Ich bin schon vor einigen Monaten, unabhängig von den genannten Forschern, zu denselben Resultaten gelangt. Die Ver-

¹ Diese Untersuchung war Mitte Februar beendet. Ihre Veröffentlichung wurde aber verzögert, da ich krankheitshalber plötzlich Graz verlassen musste. Bei meiner vor Kurzem erfolgten Rückkunft lese ich in dem inzwischen erschienenen Handbuch der Kohlenhydrate von B. Tollens, dass derselbe in Gemeinschaft mit Soht dieselbe Reaction durchgeführt habe. Da ich bis dahin auch nicht die geringste Kenntniss davon hatte, was die Art der Publication der Versuche von Soht und Tollens (Chemiker-Zeitung und Tageblatt d. Naturf.-Vers., 1887) auch leicht erklärlich macht, glaubte ich, meine Versuche unbehindert veröffentlichen zu dürfen. Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie d. W., welcher meine Mittheilung in der Sitzung am 19. April vorgelegt wurde, sandte mir dieselbe in Folge der inzwischen erschienenen eingehenderen Beschreibung der diesbezüglichen Versuche von O. Soht und B. Tollens in Liebig's Annalen 245.18 zurück mit der Aufforderung, mich auf die Anführung jener Beobachtungen zu beschränken, die in der erwähnten Abhandlung von S. und T. entweder nicht enthalten sind oder von diesen abweichen.

öffentlichung wurde aber durch verschiedene Hindernisse verzögert. Ich begnüge mich deshalb heute, nur einige Details zu erwähnen, bei denen ich abweichende oder in der citirten Arbeit nicht erwähnte Beobachtungen gemacht habe.

Die Darstellung der Zuckersäure nach der von Heintz¹ angegebenen Methode durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure liefert nur eine wenig kleinere Ausbeute als die von Sohst und Tollens (l. c.) empfohlene aus Stärke, und erhielt ich beim Arbeiten im Grossen 15—18% reines Kalisalz gegenüber 18—20% (S. u. T.).

Die Dehydroschleimsäure entsteht schon nach kurzem Kochen des sauren Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure verschiedener Concentration. Noch besser geht die Überführung mit Salzsäure vor sich und gelang mir die Ausmittlung von Verhältnissen, unter welchen bei gewöhnlichem Druck eine nicht erheblich geringere Ausbeute erzielt wird, als Sohst und Tollens angeben.

Bei Beschaffung grösserer Mengen von Dehydroschleimsäure dürfte mein Verfahren vorzuziehen sein. Man kocht zuckersaures Kalium mit beiläufig dem doppelten Gewichte 30% Salzsäure in einem Eisenfeilbad unter Rückfluss etwa drei Tage, filtrirt von dem ausgeschiedenen harzigen Körper ab, setzt beiläufig ein Drittel des Gewichtes concentrirte Salzsäure zu und erhitzt abermals drei Tage. Die Operation wird so oft wiederholt, als noch Abscheidung stattfindet und ist meistens nach neuntägigem Erhitzen beendet.

Der abgeschiedene schwarze, harzartige Körper ist ein Gemenge von Dehydroschleimsäure mit sauren Humussubstanzen. Die Reindarstellung der Säure erfolgte ebenfalls in der Weise, wie es S. und T. angeben, nur habe ich gefunden, dass die Reinigung leicht und ohne Anwendung von Thierkohle gelingt, wenn man das harzige Reactionsproduct mit Wasser fein anreibt und vorsichtig so lange verdünnte Natronlauge oder Sodalösung zusetzt, bis die Reaction nur mehr schwach sauer oder gerade neutral ist. Das Filtrat ist dann beinahe farblos und liefert beim Versetzen mit Salzsäure die Dehydroschleimsäure als ein weisses

¹ Pogg. Ann. 105. 22.

oder schwach gelb gefärbtes Krystallmehl. Die Ausbeute schwankt zwischen 16—18% der angewandten Zuckersäure.

Die Eigenschaften der Dehydroschleimsäure habe ich übereinstimmend gefunden mit den Angaben von Sohst und Tollens, wie auch von Heinzelmann,¹ Seelig² und Klinkhardt,³ und will nur hervorheben, dass die Säure in Äther, wenn auch schwer, doch löslich und aus wässerigen Lösungen vollkommen ausschüttelbar ist. Betreffs der Analyse möchte ich bemerken, dass ich im Anfange zwar untereinander sehr gut stimmende, aber stets zu niedere Kohlenstoffzahlen erhielt. Erst bei der Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat in einem langen Ofen erhielt ich richtige Zahlen. Etwas differirende Beobachtungen und Bestimmungen machte ich bezüglich des Barytsalzes und der hydrirten Dehydroschleimsäure. Seelig sowohl, wie auch Tollens und Sohst erhielten zwei neutrale Barytsalze die $2\frac{1}{2}$ Mol. und 6 Mol. oder 5 Mol. (T. u. S.) H_2O enthalten und von denen das letzte halbe Molekül erst bei 180° entweicht, während ich nur ein in büschelförmigen Nadeln krystallisirendes erhielt, das mit $3\frac{1}{2}$ Mol. H_2O krystallisirte, die fast vollständig schon bei 115° entwichen, während bei 180° schon eine schwache Bräunung des Salzes bemerkbar wurde. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure erhielt Seelig (l. c.) wechselnde Mengen zweier isomerer Säuren von der Formel $C_6H_6O_5$, von denen die eine bei 173° schmilzt und 1 Mol. H_2O enthält, die andere aber krystallwasserfrei ist und bei 146° schmilzt. Ich erhielt bei derselben Reaction nur eine in feinen weissen Nadelchen krystallisirende Säure derselben Zusammensetzung, die krystallwasserfrei war und scharf bei $148\text{—}149^\circ$, ohne sich zu verändern, schmilzt, jedenfalls also mit der letzteren sogenannten „weichen“ Säure Seelig's identisch

¹ Ann. Chem. 193, 184.

² Ber. 12, 1083.

³ Journ. f. pr. Ch. [2.] 25. 42.

⁴

	Gefunden H_2O	Berechnet für $C_6H_2O_5Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$
bei 115°	17·3	17·8
„ 180°	18·3	

ist, was auch der übereinstimmende Krystallwassergehalt von $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O des Barytsalzes beweist.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass die Dehydro-schleimsäure mit Essigsäureanhydrit, wie auch mit Hydroxylamin nicht reagirt. Mit letzterer bildet sie ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Hydroxylaminsalz. Nebenbei bemerkt, liefert auch die Schleimsäure bei derselben Behandlung ein sehr schön krystallisirendes Product, das dem Verhalten und der Analyse nach nichts anderes als ein Hydroxylaminsalz der Formel $C_4H_8O_4(CO_2NH_4O)_2$ ist.
