XXIX. Ueber Galactonsäure und Galactonsäure-Lacton und ihre Polarisationserscheinungen;

von *Denselben* ¹⁾.

Leichter als das Glyconsäure-Lacton ist das *Lacton* der *Galactonsäure* herzustellen, sobald man genügende Mengen Galactose besitzt. 30 g reine Galactose aus Milchzucker, 150—180 g Wasser und 40 g Brom (wohl auch 60 g Galactose und 80 g Brom) werden 12 Stunden unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, dann auf 40—50° und schliesslich 70° erwärmt, dann wird mit Schwefelwasserstoff das noch vorhandene Brom fortgenommen, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei und darauf mit Kalk und Kohlensäure oder besser mit kohlensaurem Kalk behandelt.

Von 30 g Galactose wurden 28—29 g reines *galactons. Calcium* erhalten.

Als einmal mehr Brom, nämlich auf 30 g Galactose 60 g Brom angewandt waren, resultirten nur wenige Gramm *galactons. Calcium*.

Das Salz liessen wir an der Luft liegen, bis es trocken erschien. Es besitzt nach unseren zahlreichen Analysen (siehe Dissertation) die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$.

Beim längeren Liegen an der Luft, sowie über Schwefelsäure verliert es von den fünf darin vorhandenen Wassermolekülen vier. Alles Wasser verliert es, wenn man es im Strome trockner Luft einer *sehr allmählich gesteigerten* Wärme aussetzt ²⁾;

¹⁾ Inaug.-Diss. von W. Schnelle, Göttingen 1891.

²⁾ Zu diesem Trocknen haben wir ein mit Kork, Zu- und Ableitungsröhr versehenes leichtes Stöpselfläschchen benutzt, in welchem die Substanz gewogen, und welches im Wasserbade einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt wird. Die Strahlpumpe saugt hierbei stets einen langsamen mittelst eines Schraubengquetschhahnes geregelten und mittelst Schwefelsäure-Bimsteins getrockneten Luftstrom durch das Fläschchen.

erhitzt man es jedoch schnell auf 100° C., so scheint es nur vier Moleküle zu verlieren³⁾.

Das galactonsaure Calcium bildet schöne regelmässige, 6-, 5- oder 4seitige mikroskopische Täfelchen.

0,76 Theile desselben lösen sich in 100 Theilen Wasser von 15° C. Die concentrirte wässrige Lösung desselben dreht schwach rechts; $[\alpha]_D =$ annähernd $+ 2,85^\circ$.

Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit Oxalsäure wurde die *freie Galactonsäure* hergestellt, welche viel leichter als die Glyconsäure Krystalle liefert.

Ein kleiner Theil der Lösung schied über Schwefelsäure allmählich schöne krystallinische Fäden von 1—2 mm Länge ab, welche lange Zeit auf Thon getrocknet bei 123—125° schmolzen.

Die übrigen Flüssigkeiten verdunsteten wir zum Syrup, lösten diesen in warmem absolutem Alkohol, filtrirten, verdunsteten bei 40° und brachten über Schwefelsäure. Bald zeigte sich Krystallisation, und am folgenden Tage war das Ganze krystallinisch erstarrt. Noch schneller bildeten sich die Krystalle beim Impfen mit vorher erhaltenen. Die Krystalle waren viel compacter als die eben beschriebenen Nadelchen. Sie schmolzen, auf Thon abgetrocknet, bei 64—65°.

Es zeigte sich, dass aus sehr concentrirten Lösungen die Krystalle strahlig, aus dünneren Lösungen mehr compact sich bilden.

Die Krystalle verlieren beim Trocknen im Luftstrom Wasser, und hierbei erhöht sich der Schmelzpunkt allmählich auf 90—92°.

- I. 1,1532 g verloren bei 13stündigem Trocknen bei sehr allmählich auf 85° steigender Temperatur, wobei nicht Schmelzen, sondern nur Sintern auftrat, 0,103 Wasser.
- II. 0,936 g verloren unter gleichen Bedingungen 0,0831 Wasser.
- III. 0,2390 g getrocknete Substanz gaben 0,3512 CO₂ und 0,1245 H₂O.
- IV. 0,2411 g getrocknete Substanz gaben 0,3582 CO₂ und 0,1307 H₂O.

³⁾ s. a. Kiliani, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 651 und **18**, 1554; Barth und Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **122**, 101.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_{10}O_6$	III.	IV.
C	40,44	40,08	40,52
H	5,62	5,07	6,02
O	53,93	—	—
	Berechnet für	Gefunden Wasser	
	$C_6H_{10}O_6 + H_2O$ oder $C_6H_{12}O_7$	I.	II.
1 Mol. H_2O	9,2	8,93	8,87

Es liegt also eine Substanz $C_6H_{12}O_7$ von 65° Schmelzpunkt vor, welche unter Verlust von 1 Molekül H_2O in das bei $90-92^\circ$ schmelzende Anhydrid übergeht. Die bei 65° schmelzende Substanz ist luftbeständig, das Anhydrid dagegen zerfliesst an der Luft zu Tropfen, welche im Laufe von 14 Tagen wieder krystallisiren.

Die einfachste Annahme, dass die Krystalle $C_6H_{12}O_7$ die *Galactonsäure* seien, aus welcher durch Trocknen das *Lacton*, $C_6H_{10}O_6$, entsteht, erwies sich nicht als richtig, denn einige Titrationsen zeigten, dass *beide Arten von Krystallen keine eigentlichen Säuren sind*.

Aus den in der Diss. angegebenen Einzelzahlen folgt folgende Uebersicht.

Angewandte Substanz	Berechnete Menge $\frac{1}{3}$ Norm.-Oxalsäure		In der Hitze gefunden $\frac{1}{3}$ Norm. Oxalsäure
	für $C_6H_{10}O_6$	für $C_6H_{12}O_7$	
Ungetrockn. Substanz, $\left\{ \begin{array}{l} \text{I. } 0,6579 \text{ g} \\ \text{II. } 0,6295 \end{array} \right.$	11,75 ccm	10,07 ccm	10,275 ccm
$C_6H_{12}O_7$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{III. } 1,1532 \\ \text{IV. } 0,4145 \end{array} \right.$	10,61	9,64	9,87
Getr. Subst. $\left\{ \begin{array}{l} \text{III. } 0,2364 \\ \text{IV. } 0,4145 \end{array} \right.$	19,55	17,65	18,01
$C_6H_{10}O_6$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{III. } 0,2364 \\ \text{IV. } 0,4145 \end{array} \right.$	3,98	3,62	4,00
	6,99	6,34	7,05

Hieraus folgt, dass *beide Substanzen in der Hitze* die der *Galactonsäure* zukommende Alkalimenge sättigen, *in der Kälte dagegen sättigen beide nur sehr wenig Alkali*, und hieraus folgt, dass nicht nur die getrocknete Substanz ein Lacton ist, sondern auch, dass die *ungetrocknete Substanz*, $C_6H_{12}O_7$, ebenfalls *Lactonlagerung* besitzt. Die bei 65° schmelzenden Krystalle

sind also nicht die freie Galactonsäure, sondern ein *Hydrat* des *Lactons*, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, welches seine Lactoneigenschaft bewahrt hat.

Die von uns erhaltene Substanz ist somit isomer mit der von Kiliani⁴⁾ hergestellten, in Nadelchen krystallisirten wirklichen Säure, $C_6H_{12}O_7$. Ob Kiliani's Säure sich unter besonderen Umständen bildet, ob die von uns einmal (s. o.) in geringer Menge erhaltenen krystallinischen Fäden oder Nadelchen vom Schmelzpunkt 123—125° die wirkliche Galactonsäure sind, können wir nicht entscheiden.

Dass unsere Substanz, $C_6H_{12}O_7$, nicht die eigentliche Galactonsäure, sondern das Lactonhydrat ist, bestätigen auch die *Polarisationserscheinungen*.

I. 1,3692 g wurden in der Kälte zu 20 cem gelöst und im 200 mm Rohr des Quarzkeil-Apparates polarisirt.

Zeit nach der Lösung	Scalentheile	[α] _D berechnet auf	
		$C_6H_{12}O_7$	$C_6H_{10}O_6$
10 Minuten	— 25,4°	— 64,19°	— 70,7°
24 Stunden	— 25,2°	— 63,68°	— 70,1°
Auf 70° erwärmt	— 24,6°		
Auf 19° erkaltet	— 25,3°	— 63,93°	— 70,4°

II. 1,4 g zu 20 cem gelöst und im 200 mm Rohr polarisirt gaben

Zeit nach der Lösung	Scalentheile	[α] _D berechnet	
		$C_6H_{12}O_7$	$C_6H_{10}O_6$
10 Minuten	— 26,5°	— 65,5°	— 72,1°
3 Tage	— 26,0°	— 64,3°	— 70,8°

Gleich nach der Lösung zeigt also die Substanz eine sehr hohe Linksdrehung, und diese erniedrigt sich beim Stehen etwas, aber dies geschieht so langsam, dass erst nach längerer Zeit Aenderung zu bemerken ist.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1553.

Ganz anders verhält sich die wirkliche *freie Galactonsäure*, d. h. die Säure, welche eben aus dem Calciumsalze frei gemacht ist.

I. 5 g *galactons. Calcium*, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$, welche 3,7592 g Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, enthalten, zeigten mit der äquivalenten Menge Salzsäure in Wasser zu 50 ccm gelöst, im 200 mm Rohr des Q. K. App. nach 10—15 Minuten untersucht eine Linksdrehung von 4,6 Scalentheilen, woraus $[\alpha]_D = -10,56^\circ$; sie stieg in 5 Stunden auf $-13,77^\circ$, in 6 Tagen auf $-39,24^\circ$, in 15 Tagen auf $-45,90^\circ$.

Es zeigt sich also, dass die *freie Säure eine sehr niedrige Anfangsdrehung* besitzt, welche allmählich steigt, und die Anfangsdrehung wäre wohl noch niedriger gewesen, wenn wir bei sehr niedriger Temperatur gearbeitet hätten. Auch die Enddrehung wäre bei längerem Warten wohl noch höher gestiegen.

II Ein Theil der obigen Lösung wurde in einem zugeschmolzenen Kolben eine halbe Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, darauf schnell abgekühlt und polarisirt. Die Drehung war jetzt nicht mehr $[\alpha]_D = -10,56^\circ$, sondern $-59,67^\circ$ und sie fiel im Laufe von 14 Tagen sehr allmählich auf $[\alpha]_D = -53^\circ$.

Es liegt auf der Hand, dass wie bei der Rhamnonsäure und Glyconsäure auch bei der *Galactonsäure*, sobald sie in wässriger Lösung in Freiheit gesetzt wird, im Schosse der Flüssigkeit Lactonbildung eintritt, und sich ein Gleichgewicht zwischen der sehr niedrig drehenden Galactonsäure und dem sehr hoch drehenden Galactonsäure-Lacton einstellt. Dass die Zahlen der aus dem Calciumsalz freigemachten Galactonsäure und des fertigen krystallisirten Lactons nicht ganz zu einander gelangen, mag auf dem Einflusse des gegenwärtigen Chlorcalsiums, sowie etwa nicht vollständiger Umsetzung zwischen dem *galactons. Calcium* und der Salzsäure beruhen; es ist in dieser Hinsicht das Verhalten der *Galactonsäure* ganz analog demjenigen der Rhamnonsäure und der Glyconsäure.

Zusammenstellung der Hauptresultate der *Polarisationen* von *Rhamnonsäure*, *Glyconsäure* und *Galactonsäure*.

	Anfangsdrehung		Enddrehung	
	auf Säure berechnet	auf Lacton berechnet	auf Säure berechnet	auf Lacton berechnet
a) <i>Rhamnonsäure</i>				
Lacton	— 34,26°	— 38,07	— 33,70 ⁵⁾	— 37,46
freie Säure	— 7,67°	— 8,52	— 29,28	— 32,53
b) <i>Glyconsäure</i>				
Lacton	+ 55,9	+ 61,59	+ 18,85	+ 20,76
freie Säure	— 1,74	— 1,92	+ 11,62	+ 12,80
c) <i>Galactonsäure</i>				
Lacton	— 64,19	— 70,7	— 63,68	— 70,1
freie Säure	— 10,56	— 11,63	— 46,82	— 51,6

XXX. Ueber die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus dem Seetang;

von *Dr. A. Günther*¹⁾ und *B. Tollens*.

Vor einiger Zeit haben Bieler und Tollens²⁾ nachgewiesen, dass das aus *Seetang* (*Fucus*-Arten) hergestellte von Stenhouse „*Fucusol*“ genannte Product ein Gemenge von *Furfurol* und *Methylfurfurol* ist, und die Genannten haben versucht, den Stoff zu isoliren, aus welchem das *Methylfurfurol* entsteht. Sie haben einen nicht zum Krystallisiren gebrachten Syrup erhalten, welcher mit Phenylhydrazin ein bei 173° schmelzendes Hydrason lieferte, dessen Zusammensetzung andeutete, dass der Syrup einen Zucker von der Zusammensetzung der *Rhamnose*, $C_6H_{12}O_5$, enthält; aus einem solchen

⁵⁾ Nach nur 3 Tagen.

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. von Dr. A. Günther, Göttingen 1891. S. a. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1752, 2585.

²⁾ Diese Annalen **258**, 110. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3062.