XV.

Ueber die Oxydationsproducte des Dulcins durch Salpetersäure.

I. Theil. Bildung künstlicher Traubensäure.

Von

H. Carlet.

(*Compt. rend. t. LI, p. 137.*)

Laurent*) und ebenso Jacquelain**) haben durch Behandlung des Dulcins mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure erhalten. Die Untersuchung Liebig's***) über die Oxydationsproducte des Milchzuckers und des Gummis mittelst Salpetersäure, worunter von diesem Forscher, ausser Schleim- und Oxalsäure bekanntlich auch eine gewisse Menge Weinsäure nachgewiesen wurde, brachte mich auf den Gedanken, ob nicht vielleicht auch unter den Oxydationsproducten des Dulcins sich Weinsäure findet.

Da das Dulcin keine Wirkung auf polarisirtes Licht ausübt, so war es von Interesse, die optischen Eigenschaften der vielleicht daraus entstehenden Weinsäure zu ermitteln.

Ich habe in der That bei Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin einige Grammen Weinstein erhalten; das dabei angewendete Verfahren, welches mit einigen Abänderungen das von Liebig für den Milchzucker angegebene ist, werde ich später beschreiben. In allen Fällen ist die Menge des erhaltenen Weinsteins sehr gering, sie beträgt nie mehr als $1\frac{1}{2}$ —2 p.C. vom Gewicht des angewendeten Dulcins. Ich hoffe jedoch bei neuen Versuchen eine reichere Ausbeute zu erhalten.

*) Dies. Journ. XLIX, 403.

**) Dies. Journ. LIII, 163.

***) Dies. Journ. LXXIX, 129.

Bei diesem Process habe ich die Bildung einer Substanz bemerkt, welche, wie ich glaube, das intermediäre Glied zwischen dem Dulcin und der Schleimsäure, Para-weinsäure und der Oxalsäure ist.

Dieser Körper, den ich gegenwärtig näher untersuche, zeigt einerseits die Eigenschaften des durch die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ repräsentirten Zuckers. Er reducirt ebenso energisch, wie die Glykose das weinsaure Kupferoxyd-Kali, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd und den Indigo bei Gegenwart von Alkali, während das Dulcin auf alle drei Reagentien völlig ohne Wirkung ist.

Der Weinstein wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann durch ein Bleisalz gefällt. Der Bleiniederschlag gab nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Säure, welche krystallisirte und deren Krystalle schon beim blossen Ansehen auf Traubensäure schliessen liessen, die chemischen Eigenschaften führten zu dem gleichen Resultate.

0,500 Grm. der krystallisirten Säure verloren bei 110° 0,054 Grm. $HO = 10,80$ p.C. Wasser.

Die Formel $C_8H_6O_{12} + 2HO$ erfordert 10,71 p.C. HO.

0,500 Grm. des Weinsteins gaben 0,230 Grm. schwefelsaures Kali $= 20,6$ p.C. Kali (20,76 ber.)

0,498 Grm. der krystallisirten nicht getrockneten Säure gaben 0,510 Grm. CO_2 und 0,224 Grm. HO oder 27,92 p.C. C. und 4,99 p.C. H (ber. 28,57 C und 4,76 H.)

Die Auflösung der Säure wird durch Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag in Salzsäure gelöst, erscheint augenblicklich wieder durch Zusatz von Ammoniak, indem er ein schillerndes Ansehen erhält, endlich lenkt die Lösung der Säure die Polarisationssebene nicht ab.

Diese Eigenschaften genügen, wie ich glaube, um die Traubensäure zu charakterisiren.

Der wichtigste Umstand jedoch um die völlige Identität der erhaltenen Säure mit der natürlichen festzustellen ist die Spaltung derselben in rechts- und linksdrehende Weinsäure.

Herr Pasteur hat mich bei diesen Versuchen auf das Bereitwilligste unterstützt. Wir stellten zuerst trau-

bensaures Cinchonicin dar und überliessen dieses der Krystallisation; nach einigen Tagen krystallisirte das Cinchonicinsalz der linksdrehenden Weinsäure aus, das wir an folgenden Reactionen erkannten. Die von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreiten Krystalle werden in ihrer Lösung durch Chlorcalcium nicht augenblicklich gefällt; setzt man das Ammoniaksalz der rechten Weinsäure und dann Chlorcalcium zu, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus langen Nadeln besteht, die sich vom traubensauren Kalk unterscheiden, während der allmählich aus dem Cinchonicinsalz der linken Weinsäure entstehende Niederschlag und das Kalksalz aus Octaëdern von weinsaurem Kalk besteht.

Dieser Versuch lässt keinen Zweifel über die Natur der zur Untersuchung angewendeten Traubensäure, sie spaltet sich wie die natürliche Säure.

Man erhält also von dem inactiven Dulcin ein gleichfalls inactives Zersetzungsproduct, die Traubensäure, welche jedoch in 2 active und gleich stark aber entgegengesetzt drehende Körper gespalten werden kann. Hieraus können zwei Schlüsse gezogen werden, der eine, wenig wahrscheinliche und nicht mit den bis jetzt bekannten Thatsachen übereinstimmende, wäre, dass man aus einer inactiven Substanz eine active darstellen könnte; der zweite wahrscheinlichere ist aber, dass das Dulcin selbst nur anscheinend inactiv ist und dass es aus 2 activen, gleich, aber im entgegengesetzten Sinn drehenden Körpern zusammengesetzt ist.

Vielleicht findet ein ähnliches Verhältniss bei vielen andern organischen Körpern statt, die uns nur durch Compensation inactiv erscheinen.