

239. Heinrich Kiliani: Ueber die Constitution der Dextrosecarbonsäure.

(Eingegangen am 29. April.)

Am Schlusse meiner Abhandlung¹⁾ »über die Einwirkung von Blausäure auf Dextrose« erwähnte ich die Thatsache, das die Dextrosecarbonsäure durch kochende, concentrirte Jodwasserstoffsäure leicht zu einem Heptolacton reducirt wird, durch dessen Vergleichung mit dem auf synthetischem Wege darzustellenden, normalen Heptolacton ich damals sicheren Aufschluss darüber zu erhalten hoffte, ob die Dextrosecarbonsäure eine normale Kohlenstoffkette enthält oder nicht. Es zeigte sich jedoch bald, dass jenes Lacton nicht unverändert destillirbar ist, sich also zu einer Identitätsbestimmung sehr schlecht eignet. Andererseits gewann ich bei wiederholter Durchführung der erwähnten Reduction trotz vollständigen Verschwindens des Ausgangsmaterials immer nur ungefähr die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge des Lactons. Neben letzterem musste also noch ein zweites Reductionsproduct in erheblicher Menge entstanden sein. Die genauere Untersuchung führte auch alsbald zu dem Resultate, dass unter den nachher anzuführenden Bedingungen etwa die Hälfte der angewendeten Dextrosecarbonsäure direct zu der entsprechenden Heptylsäure reducirt wird, ein Verhalten, welches nach den früher bei den Saccharinen und der Gluconsäure gemachten Erfahrungen durchaus nicht vorherzusehen, für die Beantwortung der Constitutionsfrage aber insofern von grosser Bedeutung war, als die Identificirung der gewonnenen Heptylsäure nicht die geringste Schwierigkeit bot. Die Reductionsversuche selbst wurden in folgender Weise durchgeführt:

32 g des reinen Lactons der Dextrosecarbonsäure wurden mit 260 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 15 g rothem Phosphor 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und hierauf der Kolbeninhalt einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei ging einerseits ein farbloses, auf der Oberfläche schwimmendes, andererseits ein schnell roth werdendes, jodhaltiges, in Wasser untersinkendes Oel über. Das Destillat wurde durch kohlen-saures Kalium neutralisirt und mit Aether geschüttelt.

A. Aetherauszug. Das in den Aether übergegangene, intensiven Lactongeruch besitzende Oel digerirte ich behufs Entfernung des Jods 12 Stunden mit Zink und Salzsäure, isolirte dasselbe dann abermals mittelst Aether, schüttelte es mit einer gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat, am jede Spur etwa beigemengter Säure zu entfernen,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 767.

und trocknete schliesslich durch ausgeglühte Potasche. Bei der darauf folgenden Destillation konnte ich jedoch keinen constanten Siedepunkt beobachten; die Flüssigkeit begann unter 717 mm Druck gegen 216° zu sieden, dann stieg der Quecksilberfaden bis zum Ende der Destillation ganz allmählich auf 230°. Der Grund für diese Erscheinung ist in einer partiellen Zersetzung zu suchen, denn das Destillat reagirt wieder stark sauer. Zwei Analysen desselben, welche mit Material von zwei verschiedenen, aber in analoger Weise angestellten Reduc-tionsversuchen ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

I. 0.2407 g Oel lieferten 0.5517 g Kohlensäure und 0.2042 g Wasser.

II. 0.1815 g Oel lieferten 0.4443 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	65.62	62.52	66.72 pCt.
H	9.37	9.43	9.64 »

Trotz dieser beträchtlichen Differenzen in den analytischen Re-sultaten besteht das fragliche Oel in der Hauptsache doch aus einem Heptolacton, welches durch Kochen mit Barytwasser leicht in das Barytsalz einer Oxyheptylsäure verwandelt wird. Dieses Salz ist in Wasser und in 90procentigem Alkohol leicht löslich; bei sehr lang-samer Verdunstung der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure kann man dasselbe in Form von farblosen, harten Krystallwarzen erhalten.

0.2692 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.1234 g kohlensaures Baryum.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	32.08	31.87 pCt.

B. Wässrige Lösung. Diese wurde durch Eindampfen con-centrirt, mit Salzsäure angesäuert, die hierdurch ausgeschiedene, ölige Säure mittelst Wasserdampf abdestillirt und das Destillat durch Baryt-hydrat neutralisirt. Das betreffende Barytsalz krystallisirt beim lang-samen Verdunsten seiner Lösung leicht in grossen, irisirenden Blättern und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

0.2384 g lufttrockenes Salz lieferten 0.1191 g kohlensaures Ba-ryum.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.68	34.73 pCt.

3.1454 g einer bei 13° gesättigten Lösung (bereitet durch 6stün-dige Digestion überschüssigen Salzes mit Wasser) lieferten 0.0258 g kohlensaures Baryum, entsprechend 0.0517 g Barytsalz. Folglich ent-

hielten 100 Theile Lösung 1.64 Theile Salz; Lieben und Janecek¹⁾ fanden in 100 Theilen der bei 10⁰ gesättigten Lösung des normal-heptylsauren Baryums 1.67 Theile Salz.

Die aus dem Barytsalze durch Salzsäure frei gemachte und durch Phosphorpentoxyd entwässerte ölige Säure destillirte bei 221.7⁰ (corr.) vollständig über und verwandelte sich in einer Kältemischung leicht in eine blättrige Krystallmasse, verhielt sich also auch in diesen Beziehungen ganz wie die normale Heptylsäure.

Endlich analysirte ich noch das Kalksalz, welches in feinen, zu Krusten oder Warzen vereinigten Nadelchen krystallisirt.

0.2594 g lufttrockenes Salz verloren bei 105⁰ 0.0139 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.0466 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 5.69	5.36 pCt.
CaO 17.72	17.96 »

Durch die eben mitgetheilten Thatsachen ist die Dextrosecarbonsäure unzweifelhaft als normale Hexaoxyheptylsäure charakterisirt, und damit glaube ich, meiner früheren Erörterung gemäss, bestimmt bewiesen zu haben, dass die Dextrose nicht als Ketonalkohol betrachtet werden darf.

Weitere Versuche, die demnächst begonnen werden sollen, werden nun noch zu entscheiden haben, ob diesem Zucker die Baeyer-Fittig'sche Aldehydformel oder eine der Ansicht von Tollens entsprechende Formel zuzuerkennen ist.

Das Heptolaceton, welches ich bei der Reduction der Dextrosecarbonsäure erhielt, wird zwar jedenfalls das normale sein, doch möchte ich es vorläufig noch dahingestellt sein lassen, ob die von mir beobachtete Veränderung desselben während der Destillation wirklich eine charakteristische Eigenschaft der reinen Verbindung ist. Die bereits begonnene Untersuchung des synthetisch gewonnenen Lactons wird darüber wohl sicheren Aufschluss geben.

München, den 27. April 1886.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 145.