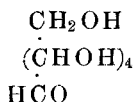


161. Heinrich Kiliani: Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Galactose.

(Eingegangen am 12. März.)

Die von Bouchardat¹⁾ zuerst bewerkstelligte Ueberführung der Galactose in Dulcit, dessen Constitution schon früher von Erlenmeyer und Wanklyn²⁾ bzw. Hecht³⁾ ermittelt worden war, beweist das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette im Molekül jenes Zuckers, und sein Verhalten zu Bromwasser, wobei er einfach unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff nahezu quantitativ in eine Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff, die zuerst von Barth und Hlasiwetz⁴⁾ aus Milchzucker dargestellte Galactonsäure verwandelt wird⁵⁾, veranlasst uns, ihn als Aldehyd zu betrachten; seine Constitution ist also auszudrücken durch die Formel



d. i. die nämliche, welche wir der Dextrose zuerkennen; die Unterschiede zwischen beiden Zuckerarten müssen folglich auf dem Vorhandensein einer sog. geometrischen (wohl richtiger stereometrischen) Isomerie beruhen⁶⁾. Auf Grund der angeführten Thatsachen, mit welchen die Reduction der Galactonsäure zu normalem Caprolacton⁷⁾ bestens harmonirt, mag es eigentlich überflüssig erscheinen, einen neuen Beweis für die Richtigkeit obiger Constitution beizubringen. Trotzdem schien es mir von Interesse zu sein, die früher bei Lävulose, Dextrose und Arabinose angewendete Blausäureaddition und darauf folgende Reduction des Productes auch auf die Galactose auszudehnen, einerseits um die Stichhaltigkeit der Methode zu erproben, andererseits aber und zwar hauptsächlich, um zu untersuchen, ob die zu erwartende Galactosecarbonsäure ein ähnliches Verhalten zeigt, wie ich dies früher für die Galactonsäure nachgewiesen habe⁸⁾. War

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 27, 79. S. auch diese Berichte XIII, 2306.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 129.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 146.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 96.

⁵⁾ Kiliani, diese Berichte XIII, 2308.

⁶⁾ Nachdem es in neuerer Zeit gelungen ist, die Isonitrosogalactose und das Dextrophenylhydrazin darzustellen (diese Berichte XX, 2673 u. 824), zweifle ich nicht mehr an der Richtigkeit der einfachen Aldehydformel. Vergl. hiezu Tollens, diese Berichte XVI, 923.

⁷⁾ Diese Berichte XVIII, 1551.

⁸⁾ ibidem.

dies nämlich der Fall, so musste die Galactosecarbonsäure, $C_7H_{14}O_8$, bei gewöhnlicher Temperatur als solche krystallisirbar sein, beim Erhitzen aber (fest oder in Lösung) in ein amorphes Anhydrid (Lacton?) übergehen und sich hierdurch wesentlich von den übrigen Glycosecarbonsäuren unterscheiden, welche (bisher wenigstens) als solche nicht krystallisirt erhalten wurden, dagegen sehr leicht und schön krystallisirende Lactone liefern. Meine bezügliche Untersuchung war ihrem Abschlusse nahe, als ich vor einigen Tagen die Abhandlung Maquenne's über den gleichen Gegenstand ¹⁾ in die Hände bekam. Der französische Forscher hat, ebenso wie ich, jenes eigenthümliche Verhalten der Galactosecarbonsäure beobachtet, ohne jedoch auf die Aehnlichkeit mit der Galactonsäure hinzuweisen. Die von ihm angekündigten Versuche zur Aufklärung der Constitution jener Säure sind von mir bereits ausgeführt; auch in einigen anderen Punkten, insbesondere betreffs der Darstellung, dürfte die folgende Untersuchung als wesentliche Ergänzung von Maquenne's Arbeit erscheinen.

Behufs Darstellung der Galactosecarbonsäure versetzt man je 30 g fein gepulverter Galactose mit 6 ccm Wasser, der berechneten Menge einer ca. 50procentigen Blausäure und einem Tropfen des gewöhnlichen, als Reagens benützten Ammoniak ²⁾, sorgt durch Umschwenken der luftdicht verschlossenen Flasche für möglichst gleichmässige Mischung und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden zeigt sich Gelbfärbung und allmähliche Verflüssigung des Zuckers; sobald letztere nach 6—8 Stunden nahezu vollendet ist, beginnt unter fühlbarer, manchmal ziemlich starker Wärmeentwicklung die Ausscheidung weisser Nadelchen, welche rasch zunimmt, so dass in der Regel binnen $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde das Ganze zu einem festen Kuchen erstarrt ist. Man lässt noch 12 Stunden stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, schüttelt um, bis alle Klumpen zertheilt sind und befreit die Krystalle durch Absaugen oder besser noch durch sofortiges Aufgiessen auf rasch einsaugende Thonteller von der dunkel gefärbten Mutterlauge. Das Gewicht des rohen Galactosecarbonsäureamids — denn aus diesem bestehen jene Krystalle — beträgt 40—50 pCt. vom Gewichte des angewendeten Zuckers; die Mutterlauge liefert nur mehr wenig von der gesuchten Säure, so dass sich deren Verarbeitung kaum lohnt. Betreffs der Eigenschaften des Amids habe ich den Angaben Maquenne's nichts

¹⁾ Compt. rend. 106, 286.

²⁾ Auch bei der Darstellung der Arabinosecarbonsäure leistet der Zusatz von etwas Ammoniak gute Dienste. Nach meiner früheren Mittheilung beansprucht die Reaction sonst ca. 8 Tage; eine Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak auf je 100 g Arabinose bewirkt deren Vollendung in 12—24 Stunden.

binzuzufügen. Die Umwandlung des Amids in die Säure betätigt man am besten in folgender Weise:

Das rohe Amid wird mit frisch bereiteter, überschüssiger Kalkmilch auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt, wobei man meist einen Brei eines krystallinischen, basischen Kalksalzes erhält; letzteres wird mit kaltem Wasser angerührt, durch Zusatz von Oxalsäure — diese ist anfangs in Pulverform, gegen Schluss in Lösung anzuwenden — zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Jede Erhitzung, wie sie z. B. Maquenne bei der Zersetzung des Baryumsalzes vornimmt, beeinträchtigt die Ausbeute. Die Galactosecarbonsäure scheidet sich bei der Verdunstung in feinen Nadelchen ab, welche zu weichen Massen vereinigt aus der Flüssigkeit herauswachsen. Die erste Krystallisation wird abgesaugt, trocken gepresst, in der 7fachen Menge kalten Wassers gelöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und abermals im Vacuum verdunstet. Die reine Galactosecarbonsäure bildet stark sauer reagirende weisse Nadelchen, welche an der Luft hartnäckig 10—15 pCt. Wasser zurückhalten, im Vacuum über Schwefelsäure aber leicht entwässert werden, dann bei 145° schmelzen und die Formel $C_7H_{14}O_8$ besitzen. Die Säure verliert im Momente des Schmelzens weitaus den grössten Theil ihrer Acidität unter Abgabe von Wasser: ich fand in einem Falle eine Gewichtsabnahme von 11.9 pCt., in einem zweiten eine solche von 15.2 pCt.; letztere Grösse würde zufällig einem Verluste von 2 Molekülen (ber. 15.04 pCt.) entsprechen, wonach nicht bloss Lactonbildung stattfände. Der Schmelzrückstand ist farblos, aber amorph, er kann auch durch Anrühren mit Wasser nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden.

Der Uebergang der krystallisirten Säure in das amorphe Anhydrid erfolgt aber auch schon beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung. Durch Titration habe ich ermittelt, dass nach einstündigem Erhitzen einer zweiprocentigen Lösung im kochenden Wasserbade ca. 33 pCt. der Acidität verschwunden waren; ferner wurde constatirt, dass man beim Eindampfen einer verdünnten Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz einen amorphen, nur mehr schwach sauer reagirenden Rückstand erhält, welcher selbst beim Einrühren von fester Säure nur mehr äusserst wenig oder eventuell gar keine Krystallisationsfähigkeit mehr zeigt. Somit erscheint die Galactosecarbonsäure als vollkommenes Analogon der Galactonsäure.

Von den Salzen hat Maquenne das krystallisirte Baryumsalz beschrieben; ich habe das Kalium- und Calcium-Salz dargestellt. Ersteres krystallisirt aus fast syrupdicker Lösung in farblosen Prismen oder Nadeln, letzteres erhielt ich als amorphe, gummiartige Masse.

Das lufttrockene Kaliumsalz enthält Wasser, welches bei 110° unter gleichzeitiger Schmelzung der Verbindung entweicht.

0.2193 g verloren 0.0068 g Wasser und lieferten 0.1966 g Platinchlorid-chlorkalium.

Ber. für $2 C_7H_{13}O_8K + H_2O$	Gefunden
H_2O 3.29	3.10 pCt.
K 14.28	14.40 »

Zum Zwecke der Reduction der Galactosecarbonsäure wurden 5 g derselben mit 5 g rothem Phosphor und 80 g concentrirter Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht; zuerst zeigte sich im Kühler ein fester, häutiger Anflug, welcher jedoch bald verschwand und durch ein anfangs dunkel gefärbtes, später fast farblos werdendes Oel ersetzt wurde. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden musste die Operation wegen zu starken Stossens unterbrochen werden. Bei der Untersuchung der Flüssigkeit nach früher beschriebener Methode ¹⁾ gewann ich neben einer äusserst geringen Menge einer Fettsäure als Hauptproduct ein Lacton. Den Siedepunkt des letzteren fand ich zu 231° (uncorr.); das aus dem Lacton bereitete Barytsalz der entsprechenden γ -Oxy-säure wurde beim Eindampfen der wässrigen Lösung zunächst als hygroskopisches Gmmmi erhalten. Als aber dieses nach dem Trocknen im Vacuum in warmem absolutem Alkohol gelöst und die heiss filtrirte Lösung über Schwefelsäure gestellt wurde, schieden sich sehr rasch kleine Warzen in reichlicher Menge aus und nach völliger Verdunstung des Alkohols im Vacuum verblieb ein weisses Krystallmehl (mikroskopische Nadeln), dessen Barytgehalt demjenigen eines oxyheptylsäuren Baryums entsprach:

0.2112 g lieferten 0.1034 g bei 120° getrocknetes Chlorbaryum.

Ber. für $(C_7H_{13}O_3)_2 Ba$	Gefunden
Ba 32.08	32.24 pCt.

Ein Barytsalz von gleichen charakteristischen Eigenschaften gewann ich aber früher schon bei der Reduction der Dextrosecarbonsäure; es ist jenes der normalen γ -Oxyheptylsäure, was insbesondere durch die Untersuchung von A. Schmidt ²⁾ bestätigt wird ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1128.

²⁾ Inauguraldissertation, Strassburg 1887.

³⁾ Bei der Untersuchung obigen Lactons machte ich eine Beobachtung, welche geeignet sein dürfte, das früher mitgetheilte auffällige Verhalten (Sauerwerden) bei der Destillation zu erklären. Als ich nämlich, Schmidt's Angaben folgend, behufs völliger Befreiung des Lactons von beigemengter Säure jenes mit wenig Wasser versetzte und dann allmählich unter Umschütteln festes Kaliumcarbonat bis zur Sättigung eintrug, bemerkte ich in einem bestimmten Momente das Auftreten von drei Schichten, deren mittlere offenbar das gebildete Kaliumsalz einschloss. Bei weiterem Zusatze von Potasche ver-

Die gleichzeitig entstandene Heptylsäure wurde in das Kalksalz verwandelt; ich bekam aber nur 0.07 g des in feinen Nadelchen krystallisirenden Salzes, dessen Krystallwassergehalt übrigens demjenigen des normalheptylsauren Calciums entsprach.

0.0653 g verloren bei 100° 0.0036 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
H_2O 5.69	5.51 pCt.

Durch obige Thatsachen ist also der directe Beweis erbracht, dass die Galactosecarbonsäure ebenso wie die Dextrosecarbonsäure als eine normale Hexaoxyheptylsäure betrachtet werden muss.

München, den 11. März 1888.

162. Rudolph Fittig: Ueber das Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Wie schon Bd. XX, 425 dieser Berichte von Hrn. von Regel mitgetheilt worden ist, sind seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium Versuche über das Verhalten der ungesättigten Säuren bei sehr vorsichtiger Oxydation mit übermangansaurem Kalium im Gange.

Es hat sich dabei ergeben, dass die bei der Fumarsäure und Maläinsäure von Tanatar beobachtete, aber erst von Kekulé und Anschütz aufgeklärte Reaction eine ganz allgemein stattfindende ist und dass die Oxydation wohl das einfachste Mittel ist, um zu entscheiden, welche Kohlenstoffatome in der Kette, nach unserer hentigen Ausdrucksweise, durch doppelte Bindung verknüpft sind. Das Verfahren, welches sich nach zahlreichen Versuchen allein als praktisch erwiesen hat und welches seitdem von uns eingeschlagen wurde, ist

schwand diese Schicht unter entsprechender Vergrößerung der obersten, woraus folgt, dass das nahezu entwässerte Lacton Kalisalz zu ösen vermag; letzteres wird aber bei directer Destillation, wie ich dies früher gethan, eine theilweise Zersetzung erleiden und ein saures Destillat liefern. Fügt man dagegen nach Schmidt's Vorgang nach dem Schütteln mit Kaliumcarbonat absoluten Aether hinzu, so wird das Lacton trüb: man bekommt wieder drei Schichten, deren oberste jetzt nur mehr sehr wenig oder gar kein Kalisalz enthält.