

Reactionsprodukt gewaschen, getrocknet und sublimirt, so wurde der Schmelzpunkt, je nach Dauer der Wirkung der Salpetersäure (183° C., 200° C., 210° C.), sehr verschieden gefunden.

Hr. R. Böttger, an welchen ich mich in Folge dieser negativen Resultate um Aufschluss wendete, war so liebenswürdig, mir die Bereitung des Nitroproduktes mitzutheilen, allein es gelang mir auch dann nicht, Mononitroanthrachinon zu gewinnen. Ich muss es derzeit dahin gestellt sein lassen, was Ursache an den negativen Resultaten war, die uns leider nicht gestatteten, die Identität oder Verschiedenheit der beiden Amidoanthrachinone zu constatiren.

Brünn, 1. August 1879.

397. H. de la Motte: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure auf Zuckersäure.

(Eingegangen am 4. August.)

In diesen Berichten (XII, 1271) findet sich eine Arbeit von Charles John Bell: „Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen“ veröffentlicht, in der die Bildung derselben Chlormuconsäure aus Zuckersäure beschrieben wird, die zuerst Liès-Bodart¹⁾ aus Schleimsäure auf dieselbe Weise erhalten hatte.

Ich bemerke hierzu, dass ich schon vor einiger Zeit zu denselben Resultaten gelangt bin, die ich in einer Dissertation²⁾ niedergelegt habe, und die ich hier noch einmal kurz wiederzugeben mir erlaube.

Ich erhitzte vollkommen reines, zuckersaures Kali mit 6 Molekülen Phosphorpentachlorid in einer Retorte allmählich, anfangs unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff, bei späteren Versuchen ohne denselben über freiem Feuer, bis bei etwa 70—80° eine lebhafte Einwirkung beider Körper stattfand, indem die flüssig gewordene Masse in's Sieden gerieth unter Entbindung grosser Mengen von Salzsäuregas. Nachdem die heftige Einwirkung etwas nachgelassen hatte, setzte ich vorsichtig Wasser hinzu, wobei sich am Boden eine weisse Masse absetzte, die ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus kochendem Wasser mit Hülfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisierte, und die sich beim Erkalten als lange, feine Nadeln wieder abschied.

Ein Verkohlen oder auch nur Schwärzung, wie Wichelhaus³⁾, habe ich bei der Reaction nicht bemerkt, selbst als das Thermometer in der Retorte auf 120° gestiegen war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ Untersuchungen über die Zuckersäure, Halle 1878.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 250.

Die Analyse der bei 100° getrockneten, chlorhaltigen Säure ergab folgende Zahlen:

Berechnet für C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₄		I.	II.	III.
C	34.12	33.92	34.04	34.20
H	1.89	2.25	2.06	1.90
Cl	33.65	33.51	33.30	—

Ausserdem habe ich aber constatirt, was merkwürdigerweise alle Forscher übersehen haben, dass die Chlormuconsäure, sowohl die aus Zuckersäure, als auch die aus Schleimsäure noch 2 Moleküle Krystallwasser enthält, wie folgende Wasserbestimmungen der lufttrocknen Substanz zeigen:

	aus Zuckersäure	aus Schleimsäure
I.	14.60	14.55
II.	14.75	14.54
III.	14.29	14.59.

Die Chlormuconsäure, C₆H₄Cl₂O₄ + 2H₂O, verlangt 14.57 pCt. Wasser.

Auch durch andere vergleichende Untersuchungen noch habe ich mich von der Identität der aus Zuckersäure erhaltenen Chlormuconsäure mit der aus Schleimsäure überzeugt, so namentlich durch die völlige Uebereinstimmung ihrer Salze, so wie durch die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, ihr gleiches Verhalten bei der Sublimation etc. Durch nascirenden Wasserstoff dieselbe in Hydromuconsäure und diese schliesslich in Adipinsäure überzuführen, habe ich unterlassen, da ich doch nur zu denselben Resultaten gelangt sein würde, wie zuerst Bode¹⁾ und Wichelhaus²⁾ und späterhin Marquardt³⁾ und Limpricht⁴⁾.

Schliesslich versuchte ich noch auf eine andere Weise von der Zuckersäure zur Adipinsäure zu gelangen, nämlich durch direkte Reduction derselben mit Jodwasserstoffsäure.

Da jodwasserstoffsäures und saures zuckersaures Kali entweder gar nicht oder nur unter totaler Zersetzung des letzteren auf einander einzuwirken scheinen, so versuchte ich es mit der Zuckersäure selbst. Ich erhitzte beide im zugeschmolzenen Rohre unter Zugabe von rothem Phosphor nach und nach auf 140 — 150°, kochte den Röhreninhalt nach dem Oeffnen mit kohlensaurem Blei, filtrirte und schüttelte das Filtrat mit Aether aus, welcher beim Verdunsten die Adipinsäure in weissen, federartig gruppierten Krystallen hinterliess, die nach mehrmaligem Umkristallisiren aus wenig heissem Wasser der Elementaranalyse unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Zahlen:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 325.

²⁾ A. a. O.

³⁾ Diese Berichte II, 885.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 263.

Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₄		Gefunden	
C	49.31	48.79	49.06
H	6.85	7.14	7.37
O	43.84	—	—

Diese beiden Analysen differieren zwar erheblich von einander, indem die erste $\frac{1}{2}$ pCt. Kohlenstoff, die andere ebenso viel Wasserstoff zu wenig finden liess, doch konnte ich wegen der äusserst geringen Ausbeute an Adipinsäure — der grösste Theil der Zuckersäure hatte eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, wie ich an dem Auftreten grosser Mengen Kohlensäure wahrnahm — nur so kleine Mengen zur Analyse verwenden, dass der Fehler wohl nur der Ausführung zuzuschreiben ist. Den Schmelzpunkt fand ich nach vielen Bestimmungen regelmässig bei 148—149°.

Auch die Krystallform, sowohl der Säure selbst, als auch ihrer Salze, sowie ihr Verhalten bei der Sublimation, stimmte mit dem der Adipinsäure völlig überein, so dass ich keinen Augenblick zweifle, dass ich die Adipinsäure mit allen ihren Eigenschaften unter Händen gehabt habe. Nebenbei entstanden noch einige andere Körper in geringer Menge, die ich aber nicht näher zu charakterisiren vermochte.

Durch diese Thatsachen ist nun zwar noch kein genügender Erklärungsgrund für die Isomerie der Zucker- und Schleimsäure gegeben, doch aber fügen sie unserer Kenntniss über beide wichtige Momente hinzu. Dass beide Säuren eine verschiedene Constitution haben werden, daran ist wohl nicht zu zweifeln, worin aber diese Verschiedenheit zu suchen ist, darüber können wir bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen.

Während Charles John Bell meint, die Isomerie beider sei in der Verschiedenheit der [CH(OH)]₄-Gruppe zu suchen, glauben Chichester A. Bell und E. Lapper¹), sie beruhe nur in der verschiedenen Stellung der Hydroxylgruppen, die Stellung der Kohlenstoffatome sei in beiden dieselbe.

Wie dem aber auch sei, sicherer Aufschluss hierüber können wir nur von späteren Untersuchungen erwarten.

Mit vorstehenden Untersuchungen habe ich mich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Heintz schon im Jahre 1876 im Universitätslaboratorium zu Halle beschäftigt.

¹⁾ Diese Berichte X, 1861 u. 1961.