

326. O. Hecht und Fr. Iwig: Ueber die Produkte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 25. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Comptes rendus vom vorigen Jahre 91, 728 (Auszug, diese Berichte XIII, 2425) findet sich eine aus dem Wurtz'schen Laboratorium hervorgegangene Abhandlung von J. A. Pabst „Sur l'oxydation de la mannite“, als deren hauptsächlichster Inhalt die überraschende Mittheilung erscheint, dass bei der Oxydation von Mannit mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine dreibasische Säure, $C_6H_8O_9$, vom Verfasser Dioxyisocitronensäure genannt, gebildet werde.

Pabst schliesst hieraus, dass der Mannit fernerhin nicht mehr als Derivat des normalen Hexans betrachtet werden dürfe, sondern sich wahrscheinlich vom Aethylisobutyl ableite, dass ihm sonach die Formel



zukomme, während die Constitution der neuen Säure durch die analoge Formel



auszudrücken sei. Da die Resultate der Pabst'schen Arbeit in unlösbarem Widerspruch stehen zu der gegenwärtig allgemein verbreiteten Ansicht über die Constitution des Mannits, insbesondere auch unvereinbar sind mit früheren Untersuchungen des einen von uns über das β -Hexyljodür und seine Derivate, so haben wir die Versuche des genannten Forschers mit einigen später zu erwähnenden Abänderungen wiederholt. Die Ergebnisse unserer Arbeit bestätigten völlig die von vornherein gehegten Zweifel an der Richtigkeit von Pabst's Entdeckung. In Anbetracht der misslichen Lage, worin sich derjenige stets befindet, welcher genötigt ist, so bestimmt gehaltenen Angaben widersprechen zu müssen, bitten wir um die Erlaubniß, der chemischen Gesellschaft einen etwas ausführlicheren, mit den erforderlichen analytischen Belegen versehenen Bericht über unsere Untersuchung vorlegen zu dürfen, damit Jeder in Stand gesetzt wird, sich selbst ein Urtheil über den Grad von Zuverlässigkeit der entgegenstehenden Behauptungen zu bilden.

Genau nach Pabst's Vorschrift wurden 40 g Mannit und 100 g saures kohlensaures Natrium in 1 L Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit langsam unter Abkühlung eine Lösung von 120 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser gegossen. Die Reaktion trat augenblicklich ein; indessen war wegen der beträchtlichen Verdünnung die Temperaturerhöhung nur gering, so dass wir uns damit begnügen konnten, das Gefäß von aussen mit kaltem Wasser abzukühlen. Die

filtrte manganfreie Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kalk gefällt. Während aber Pabst berichtet: „j'ajoute quelques centimètres cubes d'acétate de chaux; je précipite ainsi une petite quantité d'acides oxalique et tartrique, qui s'est formée. Je siphonne le liquide et je le précipite complètement par l'acétate de chaux en excès. J'obtiens ainsi de 15 g à 25 g d'un sel blanc, insoluble dans l'eau, la potasse caustique et l'acide acétique . . .“, welch' letztere Fällung aus dem Calciumsalz der neuen dreibasischen Säure bestehen soll, hielten wir eine fraktionirte Fällung für zweckmässiger, um uns zunächst darüber zu unterrichten, ob nicht vielleicht der zweite Niederschlag ebensowohl aus oxalsaurem und weinsaurem Kalk bestehen möge, wie der erste, durch einige Kubikcentimeter der Lösung von essigsaurem Kalk hervorgebrachte.

Zur fraktionirten Fällung verwandten wir etwa $\frac{1}{2}$ der völlig wasserhellen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit; $\frac{1}{2}$ wurde zu einer Controllbestimmung zurückgestellt. Als Reagens diente eine Lösung, welche 10 g Calciumacetat in 200 ccm enthielt, und wurden davon stets 40 ccm mit einem Gehalt von 2 g Kalksalz auf einmal zugesetzt. Die Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlag geschah immer erst am Tage nach der Fällung, als der Niederschlag sich klar abgesetzt hatte und der grösste Theil der Flüssigkeit abgehoben werden konnte. Bei der siebenten Fällung entstand auch nach 24ständigem Stehen nur noch eine schwache, nicht mehr analysirbare Trübung. Die sämmtlichen Niederschläge wurden lufttrocken gewogen und in Proben derselben, welche bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet waren, der Calciumgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt. In folgender Tabelle steht unter g das Gewicht der einzelnen Niederschläge, unter g_1 dasjenige der analysirten Proben, unter CaSO_4 das erhaltene Calciumsulfat und unter Ca pCt. der Prozentgehalt an Calcium.

No.	g	g_1	CaSO_4	Ca pCt.
1	1.79 g	0.3612 g	0.3315 g	27.0
2	1.71 -	0.2547 -	0.2370 -	27.4
3	1.78 -	0.3244 -	0.3026 -	27.4
4	1.82 -	0.6142 -	0.5490 -	26.3
5	0.70 -	0.6169 -	0.5485 -	26.2
6	0.99 -	0.2680 -	0.2405 -	26.4
C	1.30 -	0.4505 -	0.4173 -	27.2

Summe 10.09 g

Der mit C bezeichnete Niederschlag wurde durch Fällung des zur Controllbestimmung zurückgestellten Theiles der Flüssigkeit mit überschüssigem, essigsauren Kalk erhalten und giebt somit den mittleren Calciumgehalt an. Aus den angewandten 40 g Mannit wurden also etwa 10 g Kalkniederschläge gewonnen, welche nach Calciumgehalt und Reaktionen sämmtlich vorwiegend aus oxalsaurem Kalk bestanden, dem etwas Kalksalz einer kohlenstoffreichen Säure beigemengt war. Oxalsaurer Kalk, $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.4 pCt Calcium, womit die Zusammensetzung des 2. und 3. Niederschlages völlig übereinstimmt, während die späteren, sowie der direkt bestimmte Mittelwerth 27.2 nur wenig davon abweichen. Weinsaurer Kalk, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, enthält 15.4 pCt Calcium, konnte demnach nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Zur qualitativen Prüfung auf Oxalsäure erwärmen wir Proben der Niederschläge mit Schwefelsäure, es trat lebhafte Entwicklung farblosen Gases ein, das nach dem Durchleiten durch Kalilauge mit der bekannten blauen Kohlenoxydflamme brannte. In den an Calcium ärmeren Niederschlägen wiesen wir die Weinsäure nach, indem wir dieselben mit kalter Kalilauge behandelten, das Filtrat zum Sieden erhitzten, den dabei entstehenden Niederschlag heiß durch Glaswolle abfiltrirten und sammt dieser mit Silbernitrat und Ammoniak erwärmen. Es trat deutliche Reduktion und Abscheidung von Silber ein. Eine andere Probe der Kalkniederschläge wurde durch Kochen mit Potaschelösung zersetzt und durch Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure eine allerdings nur geringe Ausscheidung von saurem weinsauren Kalium erhalten. Wir stimmen demnach mit Pabst darin überein, dass bei der Oxydation des Mannits Oxalsäure und Weinsäure gebildet werden, konnten jedoch von der dreibasischen Dioxyisocitronensäure, deren Kalksalz nach Pabst's Analysen 29.5 pCt. Kalk (oder 21.1 pCt. Calcium) enthalten soll, keine Spur auffinden.

Eine zweite Oxydation, welche mit den nämlichen Mengen von Mannit, Kaliumpermanganat und Wasser vorgenommen wurde und sich von der ersten nur dadurch unterschied, dass nach Pabst's Vorgang statt 100 g Natriumbicarbonat ebensoviel Potasche zur Verwendung kam, führten wir zu dem Zweck aus, etwa entstandene flüchtige Säuren nachzuweisen. Zwar giebt Pabst an „Je n'ai pu isoler aucun corps volatil“; allein nach den gemachten Erfahrungen bielten wir es nicht für überflüssig, auch diese Angabe zu prüfen. 200 ccm der vom Manganhyperoxyd abfiltrirten Lösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Erneuerung des verdampften Wassers so lange destillirt, bis das Destillat nur noch schwach sauer reagirte. Dasselbe wurde mit Soda neutralisiert, bis nahe zur Trockne verdampft, in einem Theil desselben mittelst

Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quelksilberchlorid Ameisensäure ganz unzweifelhaft nachgewiesen. Aus einer anderen Probe auf die nämliche Weise ebenfalls aus 200 ccm der Lösung bereiteten Natriumsalzes machten wir durch abermalige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Ameisensäure wieder frei und führten sie durch Digestion mit Bleioxyd in basisches Bleisalz über, welches in weissen, perlmuttenglänzenden Schüppchen krystallisierte und 79.9 pCt. Blei enthielt, während die Formel $Pb_2O(CHO_2)_3$ 79.6 pCt. Blei verlangt. Eine dritte Probe endlich diente zur Prüfung auf Essigsäure. Die freie Säure wurde mit kohlensaurem Silber bis zu neutraler Reaktion digerirt, heiss filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Das ameisensaure Silber zersetzte sich allmäglich unter Bildung von Silberspiegeln; von Zeit zu Zeit wurde von ausgeschiedenem Silber abfiltrirt, ausgewaschen und weiter eingedampft, bis zuletzt nichts mehr zurückblieb. Essigsäure war demnach nicht gebildet worden.

Durch vorstehende Versuche ist nun freilich noch nicht strenge bewiesen, dass die aufgefondene Ameisensäure wirklich bei der Oxydation entstanden ist, sondern es könnte vermuthet werden, dass sie sich erst bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure aus dem bis jetzt noch nicht erwähnten, bei der Oxydation gleichfalls entstandenen Zucker gebildet habe. Wenn auch mancherlei Umstände gegen eine solche Vermuthung sprechen, so bielten wir es doch nicht für zwecklos, derartige Bedenken durch einen besonderen Versuch zu beseitigen. Eine weitere Portion von 200 ccm. der Lösung wurde nämlich mit Schwefelsäure übersättigt und 25 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene saure Flüssigkeit neutralisirten wir mit Soda, dampften zur Trockne ein und destillirten nun mit verdünnter Schwefelsäure. Mit diesem Destillat liessen sich sämmtliche Reaktionen auf Ameisensäure mit Sicherheit ausführen, wenn diese Säure auch nicht in so grosser Menge vorhanden war, als sie durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wurde, was ja wohl in der geringen Neigung der Ameisensäure, aus wässriger Lösung in ätherische überzugehen, seinen Grund haben wird. Hiermit glauben wir also die Entstehung von Ameisensäure bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung den Angaben von Pabst entgegen mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben.

Zur Abscheidung bei der Oxydation gebildeter Nebenprodukte versetzte Pabst die mit überschüssigem, essigsauren Calcium völlig ausgefällte Flüssigkeit mit Bleizucker und bekam einen Niederschlag von 67.81 pCt. Bleigehalt; das Filtrat hiervon wurde noch durch basisch-essigsaures Blei gefällt. Auch diese Angaben können wir nicht bestätigen; denn wir waren nicht im Stande selbst aus der durch

Eindampfen concentrirten Lösung durch neutrales Bleiacetat die geringste Fällung zu erhalten, während basisches erst nach längerer Zeit eine schwache Trübung bewirkte, die übrigens recht wohl durch Kohlensäure aus der Luft verursacht sein konnte. Dagegen vermochten wir die Reduktion Fehling'scher Flüssigkeit, welche Pabst mit dem durch essigsaurer Blei niedergeschlagenen Körper nach Entfernung des Bleies erhalten hatte, mit grösster Leichtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur in der concentrirten Lösung selbst zu constatiren. Beim Eindampfen färbte sich die Lösung bräunlich und nahm die Consistenz eines Syrups an, der nach einigen Tagen krystallisierte; es dürfte sonach kaum zweifelhaft sein, dass bei der Oxydation des Mannits ein Zucker (Glykose, Mannitose?) gebildet wird. Wir sind mit Versuchen zur Reindarstellung desselben beschäftigt und hoffen später darüber berichten zu können.

Bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung werden also nach unserer bisherigen Untersuchung gebildet:

1. Ameisensäure;
2. Oxalsäure, wenig Weinsäure;
3. Ein Fehling'sche Lösung leicht reducirender Zucker. Eine dreibasische Säure konnten wir nicht erhalten.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, die theoretischen Erwägungen, von denen Pabst bei seiner Untersuchung geleitet wurde, mit einigen Worten zu erwähnen. Dieser Forscher sagt im Eingang seiner Abhandlung, dass man dem β -Hexylalkohol von Erlenmeyer und Wanklyn bisher die Formel $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}(\text{OH}) \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_3$ beigelegt, dass aber die Synthese dieses Alkoholes durch Oechsner, dessen völlige Verschiedenheit von dem β -Hexylalkohol gezeigt habe. Uns ist nicht bekannt, dass der β -Hexylalkohol jemals für Aethylpropylcarbinol gehalten worden sei; man hat ihn im Gegentheil stets als Methylnormalbutylcarbinol betrachtet, welche Anschauung durch eine schon im Jahre 1872 von dem einen von uns ausgeführte Untersuchung¹⁾ zur Gewissheit erhoben wurde. Dass damit Aethylpropylcarbinol (1875 zuerst von Völker²⁾ und im folgenden Jahre von Oechsner³⁾ synthetisch dargestellt) nicht identisch ist, konnte daher Niemand überraschen.

Wenn Pabst ferner anführt, dass Bouchardat⁴⁾ durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit ein bei 58—62° siedendes Hexan erhalten habe, so übersieht er dabei, dass dieser Kohlenwasser-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 146.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1019.

³⁾ Jahresbericht für Chemie 1876, 350.

⁴⁾ Annales de chim. et de phys. [6] 6, 124.

stoff durch Erhitzen von β -Hexyljodür mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf $270-280^{\circ}$ dargestellt wurde, während Schorlemmer¹⁾ schon im Jahre 1872 durch Behandlung des nämlichen Jodürs mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur normales Hexan von dem Siedepunkt 71.5° bekam. Nach Schorlemmer's Methode hat der eine von uns schon vor längerer Zeit die Darstellung des Hexans wiederholt und dasselbe als farblose, optisch inaktive, bei circa 69.5° siedende Flüssigkeit erhalten. Die Richtigkeit von Bouchardat's Angaben vorausgesetzt, wäre dadurch doch nur nachgewiesen, dass aus dem Mannit unter verschiedenen Umständen zwei isomere Hexane entstehen, wovon das eine mit Sicherheit als normales, dass andere möglicherweise als Aethylisobutyl anzusprechen ist. Wenn wir nun auch gar keine weiteren Beweise für die normale Struktur des Mannits hätten, so würde nach bekannten Analogien die Umlagerung, welche bei einer der beiden obigen Reaktionen stattfinden muss, bei derjenigen vorauszusetzen sein, welche erst bei hoher Temperatur vor sich geht und zur Bildung einer Isoverbindung führt, nicht aber bei der Reaktion, welche bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und ein normal constituirtes Produkt giebt. Laufen doch alle bekannten sogenannten Umlagerungen stets auf eine Vermehrung, niemals auf eine Verminderung der Methylgruppen binaus. Wir kommen also zu dem Schlusse, dass keinerlei Nöthigung besteht, von der allgemein angenommenen Ansicht über die Constitution des Mannits abzugehen.

Würzburg, den 24. Juli 1881.

327. Dr. J. Schorm: Beitrag zur Kenntniss des Coniins und seiner Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die in den letzten Jahren gesteigerten Nachfragen über Coniin war es nothwendig, diesem Alkaloid eine grössere Aufmerksamkeit zu widmen, um sowohl eine grössere Ausbeute als auch ein reineres Präparat zu erzielen, da nämlich durch die gewöhnliche bekannte Methode ein Coniin erhalten wird, welches an der Luft und am Licht sich dunkel färbt und nur schwer haltbare und gut krystallisirende Salze liefert.

Im Folgenden soll das von mir angewendete Verfahren zur Darstellung des Coniins und einiger seiner Salze beschrieben werden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 275.