

## 54. H. Kiliani: Neues aus der Zuckerchemie. (I. Mitteilung.)

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslabor. Freiburg i. B.  
(Eingegangen am 6. Dezember 1920.)

Die im allgemeinen trefflich ausgebaute Zuckerchemie enthält noch eine wesentliche Lücke: Es fehlen die Analoga der Glykuronsäure; dies betonte schon i. J. 1894 E. Fischer<sup>1)</sup>), welcher als sicher hierher gehörig nur meine »Aldehyd-galactonsäure«<sup>2)</sup> anführen konnte; seitdem sind einige wenige neue Verbindungen beschrieben worden, die zumeist einer genaueren Charakterisierung bedürften und die überdies auf Grund der jeweilig gegebenen Vorschriften recht schwierig darstellbar sein würden, namentlich, wenn es sich um die Beschaffung etwas größerer Mengen handeln sollte<sup>3)</sup>. Um meinen zum Teil recht erheblichen Vorrat an zahlreichen Polyoxyssäuren der Zuckergruppe möglichst auszunutzen, stellte ich mir die Aufgabe, obige Lücke derart auszufüllen, daß dabei praktisch brauchbare Darstellungsmethoden ausgearbeitet würden; dabei ergab sich in erster Linie die Frage: Welches Oxydationsmittel? Da ich sofort auf die Gewinnung der freien Aldehyd-Säuren (oder deren Lactone) abzielte, war das von anderen Forschern mehrfach benutzte Hydroperoxyd von vornherein auszuschließen, um so mehr als die einschlägigen Erfahrungen, z. B. diejenigen von Ruff<sup>4)</sup> keineswegs zur Nachahmung reizen; demnach konnte für mich nur Salpetersäure in Betracht kommen.

Aus den umfangreichen Versuchen ergab sich: Alle hier in Frage kommenden Substanzen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure angegriffen, einzelne schon durch die gewöhnliche verdünnte Säure 1.2 mit ca. 32 % NO<sub>3</sub>H, bei anderen ist stärkere Konzentration nötig, und wenn im Einzelfalle eine verdünnte Salpetersäure, deren Anwendung aus irgend einem Grunde wünschenswert erscheint, innerhalb 24 Stdn. nicht reagiert, dann braucht man sie nur leicht anzuregen, indem man einen kleinen Prozentsatz rauchender Säure (im Maximum 5 Vol.-Prozent) zufügt, deren Wirkung jedenfalls auf  $2 \text{NO}_2 + \text{HOH} = \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$ , d. h. auf der Zuführung einer kleinen Menge salpetriger Säure

<sup>1)</sup> B. 27, 3207 [1894].    <sup>2)</sup> B. 22, 1385 [1889].

<sup>3)</sup> s. besonders Neuberg und Silbermann, H. 44, 142 [1905]; Neuberg und Hirschberg, Bio. Z. 27, 335 [1910]; Neuberg, Bio. Z. 28, 355 [1910]; Suarez, C. 1917, I. 634; F. Ehrlich, C. 1217, I. 856 (die Produkte von Ehrlich und Suarez werden vermutlich identisch sein).

<sup>4)</sup> B. 32, 2270 [1899].

beruht. In einzelnen schwierigen Fällen wurde gleich anfangs  $\text{NO}_2\text{H}$ -reiche Säure als vorteilhaft befunden, die ich mir in einfachster Weise dadurch beschaffte, daß einerseits rauchende Säure, andererseits das für die gewünschte Verdünnung erforderliche Volumen Wasser je für sich  $\frac{1}{2}$  Stde. in Eiswasser gekühlt und erst im Augenblick der Verwendung gemischt wurden, so daß die oben formulierte Umwandlung: 2 Mol.  $\text{NO}_2 \rightarrow$  je 1 Mol.  $\text{NO}_2\text{H}$  eine möglichst quantitative wird. Wesentlich ist aber für alle Fälle, daß während der ganzen Operationsdauer die Zimmertemperatur unverändert beibehalten wird, und dies läßt sich leicht erreichen durch Einstellen der Gefäße in ein genügend großes Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur<sup>1)</sup>, dabei soll nicht verwendet werden laufendes Wasser und noch weniger irgendwelche Eiskühlung<sup>2)</sup>.

Zum ersten Versuche benutzte ich Metasaccharin, weil es selbst prächtig krystallisiert, also auch einen ebensogut krystallisierenden Aldehyd liefern dürfte, und weil es nach meinen früheren Erfahrungen in nicht allzu verdünnten wäßrigen Lösungen immer nur zu einem kleinen Bruchteil durch Wasseraufnahme in die entsprechende Säure übergeht, so daß ich in diesem Falle auf leichte Abscheidbarkeit des gewünschten Aldehyd-Lactons rechnen durfte; dabei erwies sich als notwendig die Anwendung von Salpetersäure 1.39 mit 63.2 %, ferner mußte, um das Metasaccharin überhaupt in Lösung zu bringen, etwas mehr Salpetersäure genommen werden, als gerade zur Aldehydbildung nötig war; nach dem Aufhören der  $\text{NO}_2$ -Entwicklung fand ich zwar starke Reaktionsfähigkeit gegenüber Fehlingscher Lösung, aber als Hauptprodukt eine reichliche Menge von Trioxypaladinsäure.

Diese Beobachtung und einige bald nachfolgende gaben den Anstoß zu ungeahnter Ablenkung und Erweiterung des ursprünglichen Arbeitsplanes; die oben skizzierte Anwendungsform der

---

<sup>1)</sup> Zur Abhaltung von Staub wurde auf jeden Versuchskolben ein Trichter gesetzt.

<sup>2)</sup> In letzterer Richtung verdient allgemeine Beachtung folgende, kürzlich von mir gemachte Erfahrung: Um eine größere Menge Galactheptonsäure darzustellen, folgte ich der von E. Fischer (A. 288, 141 [1895]) empfohlenen Verbesserung<sup>a</sup> meiner ursprünglichen Vorschrift (B. 21, 915 [1888]; 22, 521 [1889]) und ließ die nach E. Fischer etwas verdünntere Galaktose-Blausäure-Mischung »drei Tage in Eiswasser stehen« — mit dem überraschenden Ergebnis: Massenhafte Krystallisation, aber nicht von dem gewünschten Säureamid, sondern von Galaktose, die ja in Wasser relativ schwerlöslich ist und infolge der ständigen Abkühlung in den drei Tagen allmählich auskrystallisierte, ohne mit der Blausäure zu reagieren.

Salpetersäure (in der jeweils erforderlichen Konzentration) ermöglicht, wie die nachher zu beschreibenden Versuche lehren:

I. Die Oxydation der meisten Aldosen zu den entsprechenden einbasischen Säuren;

II. die Trennung der Aldosen von den Ketosen; denn Sorbose und *d*-Fructose (also wahrscheinlich alle Ketosen) werden von Salpetersäure 1.2 (mit 32 %). bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen;

III. eine einfache Verarbeitung des Rohrzuckers auf Lävulose, indem die Salpetersäure den Rohrzucker zuerst invertiert und dann nur die *d*-Glykose in eine als Bariumsalz abscheidbare Säure verwandelt;

IV. eine glattere Aufarbeitung von Zuckergemengen, die aus Glykosiden durch Hydrierung entstehen;

V. höchstwahrscheinlich eine neue Untersuchungsmethode für Glykoside selbst, was nach vorläufigen Versuchen mit Digitalin und Antiarin vermutet werden darf;

VI. eine neue, wesentlich vereinfachte Darstellung für die zweibasischen Säuren der Zuckergruppe;

VII. eine vorzügliche Darstellungsweise für Glycerinsäure, sowie Tartronsäure und höchstwahrscheinlich auch für Glycerinaldehyd;

VIII. die Oxydation (und wohl auch in vielen Fällen die Nitrierung aller durch Salpetersäure irgend einer Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur angreifbaren organischen Substanzen derart, daß ganz wesentlich reinere Rohprodukte und bessere Ausbeuten erhalten werden im Vergleich zu den früheren, meist recht gewaltsamen Behandlungsweisen; hierzu liefert der Anhang ein ganz charakteristisches Beispiel im Ricinusöl:

Zu I, II, III und VI ist noch Folgendes zu bemerken:

Durch I und II wird jetzt, wenigstens für die meisten praktischen Fälle, entbehrliech die von mir eingeführte<sup>1)</sup> Brom-Oxydation: E. Fischer, ich und alle, welche auf diesem Gebiete arbeiteten, hätten sich manches Kilogramm Brom und die Unannehmlichkeit des Arbeitens mit demselben ersparen können, sowie die erheblichen Kosten für das Silberoxyd, welches zu einer glatten und reinlichen Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffes nötig ist!

Bei III kann ich augenblicklich noch kein einwandfrei praktisch brauchbares Verfahren angeben, weil gerade der Trau-

---

<sup>1)</sup> Diss. München 1880; A. 205, 182 (1880).

benzucker (wie unten bewiesen wird) ein abnormes Verhalten gegenüber der Salpetersäure zeigt; durchführbar wird die Idee aber sicher sein nach Feststellung einiger noch zu ermittelnden Abänderungen<sup>1)</sup>.

Zu VI: Für die Gewinnung der zweibasischen Säuren mittels Salpetersäure hatte sich bisher allgemein eingebürgert das ebenfalls in meiner Dissertation (sowie A. 205, 164, 172) zuerst angeregte Erwärmen der Oxydationsmischung im Wasserbade auf mittlere Temperatur (je nach Sachlage zwischen 35° und 60°); auch dies ist jetzt überflüssig geworden: Alle diese Operationen lassen sich mit weit günstigerem Endresultate bei Zimmertemperatur durchführen; welche Konzentration der Salpetersäure im Einzelfalle wünschenswert ist, läßt sich rasch und leicht durch Proberohrversuche mit kleinen Mengen von Substanz ermitteln; dabei ist noch hervorzuheben, daß ich durchweg die für den jeweiligen Zweck berechnete Menge der betr. Salpetersäure mit ganz geringem Überschusse zur Anwendung brachte, trotzdem aber mehrfach nebenbei erhebliche Mengen von weitergehenden Oxydationsprodukten erhielt: Vermutlich wird bei der hier unvermeidlichen längeren Reaktionsdauer ein Regenerationsprozeß mitspielen:

- a)  $\text{NO} + \text{O}$  (aus der Luft) =  $\text{NO}_2$ ,
- b)  $2\text{NO}_2 + \text{HOH} = \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$ .

Unter Umständen könnte also Ausschluß des Luftzutritts (Kolben mit eingeschliffenem und nach abwärts gebogenem Gasableitungsrohr) nützlich sein; eine wesentliche Beschleunigung und vermutlich auch Verbesserung der nachher zu beschreibenden Verfahren dürfte zu erreichen sein, wenn man die Salpetersäure direkt durch salpetrige Säure ersetzt; aber letztere kann man bekanntlich nicht vorrätig halten und ihre Darstellung für den Einzelfall ist keine angenehme Sache.

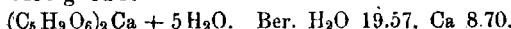
Die ausgeführten Versuche habe ich hier gemäß der Reihenfolge I—VIII geordnet; sie ergaben außer dem jeweiligen Hauptresultate vielfach noch eine Anzahl von hübschen Einzelbeobachtungen, welche die älteren Angaben teils ergänzen, teils berichtigten.

<sup>1)</sup> Ich habe auch schon den Milchzucker der gleichartigen Behandlung unterworfen, in der Hoffnung, zunächst Hydrolyse, dann sofort gleichzeitige Bildung von Galaktionsäure und Glykonsäure zu bekommen, welche sicher mittels ihrer Calciumsalze trennbar wären. Hierbei erwies sich aber in erster Linie als störend die Schwerlöslichkeit des Milchzuckers in der für den Zweck berechneten Menge Salpetersäure und weiterhin die beim Traubeuzucker zu besprechende Abnormalität.

## I. Aldosen → einbasische Säuren.

1. *l*-Arabinose: 35.6 g Zucker + 0.75 Vol.-Tle.<sup>1)</sup> Salpetersäure (1.2) in konischem Kolben, dieser in 300 ccm Kühlwasser, Reaktion nach 48 Stdn. anscheinend beendet, nach insgesamt 4 Tagen mit  $4 \times 35.6$  ccm Wasser verdünnt, nach annähernder Neutralisation mit Calciumcarbonat noch  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, die heiß filtrierte Lösung verdampft bis  $3 \times 35.6 =$  ca. 105 g; Impfung mit *l*-arabonsaurem Calcium reagiert sofort, Ausbeute an abgesaugtem, mit 30—50—95 proz. Alkohol gewaschenem krystallisiertem und rein weißem luftr. Salz 37.2 % der Theorie.

0.3548 g luftr. Sbst. bei 105°: 0.069 g H<sub>2</sub>O, dann nach Behandlung mit Oxalsäure<sup>2)</sup> 0.0436 g CaO.



Gef. » 19.45, » 8.78.

Die Mutterlauge lieferte durch Fällung mit Alkohol noch weitere 22 % des gleichen Calciumsalzes (durch einmaliges Umkrystallisieren leicht zu reinigen).

2. *l*-Xylose: 1.578 g Zucker + 0.75 Vol.-Tle. Salpetersäure (1.2) (32 %) im Kolben (mit Kühlwasser), nach 5 Tagen Probe auf Oxalsäure negativ, mit Wasser verdünnt, gekocht mit Cadmiumcarbonat, filtrierte Lösung + 1 Mol. CdBr<sub>2</sub> auf je 2 Mol. Xylose, etwas verdampft, dann zur freiwilligen Verdunstung, die hierbei entstandene Krystallkruste abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, lufttrocken etwas über 1 g.

0.3342 g luftr. Sbst.: 0.1448 g BrAg, entspr. 18.44 % Br. — Ber. 18.61 % Br für C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>CdBr + 4 H<sub>2</sub>O, nach Bertrand<sup>3)</sup> sollte das Salz nur 1 Mol. H<sub>2</sub>O enthalten.

3. Rhamnose<sup>4)</sup> (schwerer angreifbar!): 10.06 g feinst zerriebener Zucker + 0.6 Vol.-Tle. 40-proz. Salpetersäure (1.25) im Kolben, Kühlwasser 150 ccm, nach 16 Stdn. noch keine Reaktion, sie beginnt aber bald nach Zusatz von 1 ccm rauchender Säure (1.54), nach 10 Tagen verdünnt auf 150 ccm, mit Calciumcarbonat gekocht, ziemlich weit verdampft; das organische Calciumsalz durch Alkohol gefällt, mit letzterem gewaschen, erwies sich als nicht krystallisierbar<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> d. h. auf 35.6 Gramm Zucker wurden  $35.6 \times 0.75$  Kubikzentimeter Säuren verwendet und analog in allen anderen Fällen. <sup>2)</sup> B. 19, 229 Anm. [1886]

<sup>3)</sup> Vergl. Maquenne, Les sucre (Paris 1900), S. 815.

<sup>4)</sup> Hrn. Dr. R. Geigy, Basel, bin ich für die Überlassung einer größeren Menge zu Dank verpflichtet.

<sup>5)</sup> Nach Ruff, B. 35, 2362 [1902], soll rhamnonsaures Calcium krystallisierfähig sein, wenn auch nicht leicht. Ich vermochte das vergleichsweise aus reinstem Lacton bereitete Salz nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Zerlegung desselben durch Oxalsäure, Verdampfen der Säurelösung zum Sirup und Impfung mit Rhamnonsäure-lacton führte aber zu guter Ausbeute an letzterem.

4. *d*-Galaktose (ebenfalls nicht rasch reagierend und namentlich im Vergleich mit Arabinose usw. schwer löslich!): 5.456 g Zucker + 2 Vol.-Tl. Salpetersäure (1:2) im Kolben mit 120 ccm Kühlwasser, nach 32 Stdn. noch keine Reaktion und unvollständige Auflösung trotz zeitweisen Umrührens; dann Kühlwasser entfernt, jetzt plötzlich über Nacht klare Lösung und NO<sub>2</sub> sichtbar, bei zufälligem Stehenlassen (14 Tage) allmählich Kruste von Schleimsäure, diese abgetrennt, mit Wasser gewaschen, exsiccatortrocken 0.5152 g oder 8.1 % der Theorie, Schmp. 205°, gef. Äquiv.-Gew. 108 (ber. 105).

Die Mutterlauge der Schleimsäure mit Calciumcarbonat gekocht, filtriert, entsprechend konzentriert, mit 50 % Alkohol vermischt; der Niederschlag, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ist im kalten Wasser schwer, in heißem leicht löslich, die konz. Lösung reagiert sofort auf Impfung mit *d*-galaktontsaurem Calcium: Reichliche Krystallisation.

0.1274 g lufttr. Sbst.: bei 103° 0.018 g od. 14.13 % H<sub>2</sub>O und nach Behandlung mit Oxalsäure 0.0133 g CaO, entspr. 7.46 % Ca. Ber. für (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ca + 5 H<sub>2</sub>O Verlust von 4 H<sub>2</sub>O 13.85 %<sup>1)</sup> u. 7.70 % Ca (in lufttr. Sbst.).

5. *d*-Glykose: a) 100 g *d*-Glykose + 0.8 Vol.-Tl. 32-proz. Salpetersäure (1:2) im großen konischen Kolben, so daß niedrige Flüssigkeitsschicht, in 600 g Kühlwasser, nach 24 Stdn. deutliche Reaktion, erst am 8. Tage schwach werdend, nach 11 Tagen mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Calcium gekocht, in der Erwartung, daß sofort *d*-glykonsaures Calcium erhalten würde: Überraschenderweise hier — im Gegensatz zu den unter 1 — einschl. 4 beschriebenen Fällen sofort tiefdunkle Färbung und bei nachheriger Alkoholfällung höchst unerquicklich (fast schwarz) aussehende Calciumsalze; folglich mußte in diesem Falle ein sehr labiles Oxydationsprodukt in erheblichem Prozentsatze entstanden sein; deshalb

b) 100 g *d*-Glykose + 0.8 Vol.-Tl. Salpetersäure (1:2) mit 600 ccm Kühlwasser; Verarbeitung nach 14 Tagen, aber ohne jegliche Erwärmung: Verdünnt auf 250 ccm, kalt + Calciumcarbonat in kleinen Portionen bis neutral (Dauer 2—3 Tage), dabei wird ein erheblicher Anteil des Carbonates sichtlich allmählich umgewandelt in ein sehr schwer lösliches, derb-kristallinisches organisches Calciumsalz I, dieses abgesaugt, mit Minimum von Wasser gewaschen, rein

<sup>1)</sup> B. 14, 651 [1881]; 18, 1554 [1885].

weiß, luftr. 10.1 g, wird durch 2½-stündiges Stehenlassen mit 10 % Essigsäure (5 Vol.-Tl.) von einer kleinen Menge noch beigemengten Carbonats befreit und läßt sich dann durch 10 Min. langes Kochen mit 40 Vol.-Tl. Wasser zum größten Teil auflösen ohne nennenswerte Verfärbung; die heiß filtrierte Lösung beginnt rasch krustenartige Anhäufungen von derben, scharfkantigen Kryställchen abzusetzen, die sich namentlich durch Umrühren und Reiben stark vermehren, und die nicht die geringste Ähnlichkeit mit *d* glykonsaurem Calcium zeigen; ihre Abscheidung ist zugleich eine sehr weitgehende, denn die nach 24 Std. abgetrennte Mutterlauge liefert nach Sättigung mit Alkohol nur mehr eine minimale 2. Krystallisation.

0.3174 g luftr. Salz verlieren bei 105° nur 0.0025 g; dann (ohne wesentliches Aufblähen) 0.0383 g CaO.



Demnach dürfte das bisher nur als amorph beschriebene Calciumsalz der Glykuronsäure vorliegen, wofür auch spricht das äußerst starke Reduktionsvermögen der daraus erhältlichen Säure, welche eben jetzt (aus sirupdicker Lösung) zu krystallisieren beginnt und demnächst genauer identifiziert werden soll.

Die Mutterlauge von obigem rohen Calciumsalze I wurde ohne vorheriges Eindampfen (also wieder unter Vermeidung jeglichen Erwärmens) mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag II durch anhaltendes Waschen mit Alkohol vom Calciumnitrat sowie von etwa noch vorhandenem Zucker völlig befreit: Beim Schütteln mit Sodalösung liefert er ein Natriumsalz, welches ebenfalls Fehlings Lösung sehr kräftig reduziert.

Wenn sich herausstellt, daß es sich tatsächlich um Glykuronsäure handelt, so wird obiges Oxydationsverfahren sicher zu einer praktisch brauchbaren Darstellungsmethode umzugestalten sein, wobei aber zwei Dinge sehr bemerkenswert erscheinen:

1. Ich hatte auf 1 Mol. *d*-Glykose nur 1.333 At. O zur Anwendung gebracht, während für die *d*-Glykose → Glykuronsäure 2 Atome O nötig wären; folglich scheint gerade in diesem Falle die eingangs erwähnte Regenerierung der Salpetersäure eine wesentliche Rolle zu spielen; 2. die Glykuronsäure selbst muß bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig sein gegen Salpetersäure (1.2), denn eine besondere Prüfung ergab, daß die durch Alkohol gefällten Calciumsalze II nur einen minimalen Prozentsatz von zuckersaurem Calcium<sup>1)</sup> (nachgewiesen als saures Kaliumsalz) enthalten.

---

<sup>1)</sup> Zuckersaures Calcium soll nach Herzfeld (gemäß einer Angabe in v. Lippmann, Zuckerarten, S. 355; Original mir z. Zt. nicht zugänglich) »krystallinisch« und »frisch gefällt in Essigsäure löslich« sein, ferner 1 Mol.

Die eingehendere Bearbeitung der *d*-Glykose-Oxydation wird mich demnächst beschäftigen.

## H. Ketosen bleiben unverändert.

1. *d*-Fructose: 4.577 g schön krystallisierte Lävulose (Merck) + 0.8 Vol.-Tle. Salpetersäure (1.2) unter gleichen Bedingungen wie bei *d*-Glykose, innerhalb 10 Tagen keinerlei Andeutung einer Reaktion, dann + 4.6 ccm Wasser, allmählich + Bariumcarbonat (unter häufigem Umschwenken und Zerdrücken des Bodensatzes mittels Glasstabs), bis völlig neutral, dann direkt + 3-faches Volumen Alkohol, die alkoholische Lösung filtriert und über Schwefelsäure zum dicken Sirup verdunstet, dieser reagiert auf Impfung mit krystallisierter Lävulose; eine Probe der größtenteils erstarrten Masse, nach Ost<sup>1)</sup> behandelt, liefert die charakteristischen Kryställchen von Fructose-Kalk, die Polarisation ergibt, daß 65.6 % der zähen Masse aus unveränderter Lävulose bestehen.

2. Sorbose<sup>2)</sup>: 2.189 g feinst zerriebener Zucker + 0.8 Vol.-Tle. Salpetersäure (1.2), Kühlwasser 40 ccm, in 3 Tagen keinerlei Reaktion, verarbeitet wie bei *d*-Fructose; die alkoholische Lösung liefert prächtige derbe Krystallisation vom Schmp. 164°, den auch das Ausgangsmaterial besaß, während Lobry de Bruyn und van Ekenstein<sup>3)</sup> »environ 154°« und Councler<sup>4)</sup> 154° angeben; die Zahl 164° dürfte wohl die richtigere sein.

Demnach kann man in einem Gemenge von Aldosen und Ketosen die ersteren mittels 32-proz. Salpetersäure (1.2) bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Säure oxydieren, diese als Bariumsalz durch Alkohol abscheiden und aus der alkoholischen Lösung die unverändert gebliebene Ketose gewinnen.

---

$\text{H}_2\text{O}$  enthalten. Mein Vergleichsversuch ergab: 1 Teil reinstes saures Kaliumsalz + 1 Tropfen Phenol-phthalein +  $\frac{1}{5}\text{-n}$ . KOH bis fast neutral, liefert neutrale Kaliumsalzlösung 1:20, hierzu ber.  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  in Lösung 1:2, voluminöser Niederschlag, langsam (in 2 Tagen) sich verwandelnd in prächtige derbe Krystallkruste.

0.2716 g lufttr. Sbst. bei 100° 0.0296 g oder 10.90 %  $\text{H}_2\text{O}$ , dann (nach Behandlung mit Oxalsäure) 0.0478 g CaO, entspr. 12.58 % Ca. — Ber. f.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$  Verlust von 2  $\text{H}_2\text{O}$  bei 100° 11.25 % und Ca 12.51 %.

Die Lösung des Salzes in kalter *n*-HCl gibt mit Natriumacetat wieder einen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 1905, 1172.

<sup>2)</sup> Rest der früheren Arbeit, B. 21, 3276 [1888].

<sup>3)</sup> R. 19, 5 [1900].

<sup>4)</sup> Ch. Z. 20, 586 [1896].

## III, IV, V.

Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen; eine Schwierigkeit bietet bei III und IV zurzeit noch das oben beschriebene »abnorme« Verhalten des Traubenzuckers, Bildung eines höchst labilen Oxydationsproduktes, das sehr wahrscheinlich Glykuronsäure ist, so daß die gesamte Verarbeitung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen muß.

Die Versuche zu V bedürfen ebenfalls noch der Ergänzung.

## VI.

Hierzu zwei Beispiele:

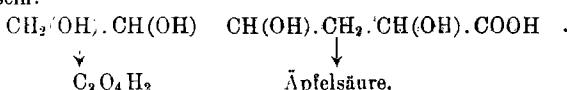
1. **Trioxy-adipinsäure aus Metasaccharin<sup>1)</sup>:** 14.2 g reinstes Metasaccharin + 10 ccm konzentrierte Salpetersäure (1.4) im Kolben ohne Wasserkühlung, Zimmertemperatur 22° C, nach 12 Stdn. noch keine Reaktion, nach 24 Stdn. deutlich NO<sub>2</sub>, nach insgesamt 48 Stdn. Beginn einer Krystallisation, welche gemäß Probeversuch aus Trioxy-adipinsäure besteht, am 5. Tage reichliche Krystallisation und keine Gasentwicklung mehr; hierauf + 70 ccm Wasser, wodurch klare Lösung, allmählicher Zusatz von Natronlauge 1:10, bis fast neutral<sup>2)</sup>, dann + kleines Volumen CaCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O 1:2, bis gerade C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ca gefällt (Verbrauch ca. 3 ccm Chlorcalciumlösung, wonach etwa 7.5 % des Metasaccharins in C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub> verwandelt wären<sup>3)</sup>), die von C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ca abfiltrierte Lösung wird noch mit soviel CaCl<sub>2</sub> 1:2 versetzt, daß je 1 Mol. davon auf 2 Mol. verbrauchtes NaOH trifft: Nach wenigen Minuten beginnt trioxy-adipinsaures Calcium in rein weißen Krusten (oder auch lockeren Massen) auszukristallisieren, nach 24 Stdn. wird abgesaugt unter Nachwaschen mit Wasser; die Mutterlauge, auf ca. 1/2 Volumen verdampft, liefert eine zweite Krystallisation und deren Mutterlauge durch Fällung mit 50—85 % Alkohol noch einen amorphen Niederschlag, der aber gleicher Art ist, denn seine Lösung in n-HCl liefert auf Zusatz von Natriumacetat sofort reichliche Wärzchen von trioxy-adipinsaurem Calcium. Gesamtausbeute 42 % der Theorie.

0.2853 g lufttr. Sbst. bei 105° 0.0685 g oder 24.01 % H<sub>2</sub>O, dann unter rubigem Verglimmen 0.0519 g CaO, entspr. 13.0 % Ca. — Ber. f. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Ca<sup>1</sup> + 4 H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O 23.69 %, Ca 13.18 %.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 18, 1555 [1885].

<sup>2)</sup> Jeder Tropfen der Lauge erzeugt vorübergehend starke Rotfärbung, also zweifellos auch größere Menge von Alddehydstoff vorhanden!

<sup>3)</sup> Demnach könnte unter den Oxydationsprodukten auch Äpfelsäure vorhanden sein:



2. Metazuckersäure aus Arabinose-carbonsäure<sup>1)</sup> (nach E. Fischer «*l*-Mannozuckersäure aus *l*-Mannonsäure»): 6.7 g Arabinose-carbonsäure-lacton + 0.6 Vol.-Tl. Salpetersäure (1.39) (mit 63.2 %), Kühlwasser 80 ccm, nach 10 Tagen keine Gasentwicklung mehr, jetzt + 0.3 Vol.-Tl. Wasser und geimpft mit Metazuckersäure-Doppelacton → sofort reichliche Vermehrung, nach 24 Stdn. die Krystalle I abgesaugt, mit Minimum von Wasser gewaschen, vakuumtrocken (also ohne Krystallwasser) 2.09 g oder 31.9 % der Theorie, Schmp. 179—180°, stark Fehlingsche Lösung reduzierend.

0.4064 g vakuümtr. Sbst.: 0.6141 g CO<sub>2</sub>, 0.1291 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 41.40, H 3.48.

Gef. » 41.26, » 3.56.

Mutterlauge: a) Probe + CaCl<sub>2</sub> + Na-Acetat: keine Spur von C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca, b) Hauptmenge in das Vakuum über Kalilauge 1:1<sup>2)</sup> → reichliche Krystalle II des gleichen Lactons, entspr. 20.9 % der Theorie; also Gesamtausbeute 52.8 %.

## VII.

1. Glycerin → Glycerinsäure: 100 g 90-proz. Glycerin im konischen 2-l-Kolben + 1.6 Vol.-Tl. 42-proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.268; bereitet aus je 1 Vol.-Tl. Säure (1.39) + 0.736 Vol.-Tl. Wasser), Kühlwasser 1 l, nach 12 Stdn. noch keine Reaktion, dann + 5 ccm rauchende Salpetersäure (1.54), nach insgesamt 48—60 Stdn. deutliche Reaktion, mehrere Tage anhaltend, nach 9—10 Tagen beendet; Probe auf C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> positiv aber ganz schwach; ohne Verdünnung allmählich + CaCO<sub>3</sub> unter Vermeidung eines wesentlichen Überschusses, schließlich ¼ Stde. gekocht, nach kurzem Stehen die noch heiße Lösung abgegossen (von einigen dunklen Klumpen) in vorgewärmt Schale, bald nach dem Erkalten Beginn der Krystallisation von glycerinsaurem Calcium, innerhalb 24 Stdn. stark vermehrt durch öfteres Umrühren, nach dem Absaugen, Waschen mit 30—50—85-proz. Alkohol und Trocknen an der Luft, 40.5 % der Theorie, direkt analysenrein:

0.4789 g lufttr. Sbst. bei 100° 0.0321 g H<sub>2</sub>O oder 6.70 %, dann nach Behandlung mit Oxalsäure 0.0958 g CaO entspr. 14.30 % Ca. — Ber. f. (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O Verlust von 1 H<sub>2</sub>O bei 100° 6.29 % H<sub>2</sub>O, sowie 14.00 % Ca.

Aus der Mutterlauge sind noch 5—6 % des gleichen Sälzes zu gewinnen.

Das nach obiger Vorschrift gewonnene Salz bildet kleine, aber unzweideutig tafelförmige, derbe Krystalle, besonders schön sich ausscheidend, wenn man seine Auflösung in 2.5 Vol.-Tl. Salzsäure

<sup>1)</sup> Vergl. B. 20, 341 [1887].

<sup>2)</sup> s. B. 51, 1624 Anm. [1918]

(10 %) wieder neutralisiert mit der ber. *n*-Kalilauge → sehr charakteristische Rauten oder 6-eckige Tafeln (innerhalb 12—24 Stdn., namentlich nach Impfung), in 5-proz. wässriger Lösung im 2-dm-Rohr inaktiv (wie zu erwarten war); demnach dürfte das von Frankland und Appleyard<sup>1)</sup> beschriebene »undeutlich krystallinische« *i*-glycerinsaure Calcium nicht völlig rein gewesen sein.

2. Glycerinsäure → Tartronsäure. Der Versuch, zu diesem Zweck direkt das glycerinsaure Calcium mittels konz. Salpetersäure zu behandeln<sup>2)</sup>, mißlang; entfernt man aber aus diesem Salze das Calcium (durch Oxalsäure) und verdunstet die Lösung der Glycerinsäure bei 35° zum dicken Sirup, so läßt sich letzterer leicht in Tartronsäure überführen: 46 g Säuresirup (etwa 40 g C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> entsprechend) + 28 ccm rauchende Salpetersäure (1.54), die vorher  $\frac{1}{4}$  Stde. mit Eiswasser gekühlt war, im Kolben, dieser in 250 ccm Kühlwasser von Zimmertemperatur, schon nach  $2\frac{1}{2}$  Stdn. lebhafte gleichmäßige Gasentwicklung, nach 18 Stdn. das Kühlwasser entfernt, innerhalb 8 Tagen mäßige Krystallkruste (vermutlich Oxalsäure), dann verdünnt auf 200 ccm, hiervon 5 ccm mit *n*-Lauge titriert, zur Hauptmenge (unter Kühlung) allmählich die aus der Titration ber. Menge Natronlauge 1:10 (wobei sicherheitshalber gegen Schluß Tüpfelprobe mit Lackmuspapier), dazu CaCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O 1:2, zunächst in kleinen Portionen, bis sämtliches C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefällt und deutlich etwas Ca in der Lösung; das abfiltrierte, mit Wasser gewaschene und bei 100° getrocknete Calciumoxalat wog 4.3 g, wonach ca. 7.8 % der 40 g Glycerinsäure zu Oxalsäure oxydiert waren. Zum Filtrate vom Oxalat wird jetzt die aus der Titration ber. Menge Chlorcalcium 1:2 gegeben. In 18—24 Stdn. reichlich rein weiße, harte Krystallkörner (ohne scharfe Kanten), nach dem Absaugen und Waschen noch etwas chlorhaltig, deshalb nochmals mit wenig Wasser angerührt und nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wieder abgesaugt; luftr. 14.85 g tartronaures Calcium entspr. 22.36 % der Theorie<sup>3)</sup>.

0.4042 g luftr. Sbst. bei 105° sehr langsam 0.044 g oder 10.88% H<sub>2</sub>O, dann nach Aufblähen (aber ohne Erweichen) 0.1256 g CaO, entspr. 22.21% Ca. Ber. f. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ca + H<sub>2</sub>O 10.22% H<sub>2</sub>O, 22.75% Ca.

Aus der Mutterlauge waren durch vorsichtige Sättigung mit Alkohol nur mehr Spuren des gleichen Salzes gewinnbar, die Ausbeute

<sup>1)</sup> Soc. 63, 297 [1893].

<sup>2)</sup> Vergl. Kiliani u. Herold, B. 38, 2672 [1905], namentlich auch betr. Verdunstung bei 35°.

<sup>3)</sup> 40 g Glycerinsäure könnten theoretisch 66.4 g C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Ca + H<sub>2</sub>O liefern. Das Calciumsalz ist in *n*-Salzsäure bei gewöhnlichen Temperaturen nur langsam löslich und wird dann durch Natriumacetat wieder gefällt.

wäre demnach eigentlich der Verbesserung bedürftig: trotzdem dürfte das oben beschriebene Verfahren das zurzeit beste zur Gewinnung der Tartronsäure sein, weil alle früheren Methoden sehr umständlicher Art sind.

Conrad u. Bischoff<sup>1)</sup> hatten Schwierigkeiten, aus dem Calciumsalze (sowie aus anderen) die freie Säure glatt zu gewinnen; dies kann ich insoweit bestätigen, als tatsächlich auch bei langem Schütteln des Calciumsalzes mit der ber. Oxalsäure und Wasser die Umsetzung immer unvollständig bleibt; die freie Säure ist aber leicht gewinnbar in folgender Weise: 1 Tl. lufttr. Calciumsalz + 2 Vol.-Tl. 20-proz. Salzsäure (1.1) werden mit dem 2-3-fachen Vol. Äther geschüttelt und dies etwa 8-mal wiederholt, aus solcher konzentrierten Salzlösung ist die Tartronsäure (entgegen früheren Angaben) nahezu quantitativ ausschüttelbar: Sie verhält sich ungefähr wie die Oxalsäure!

Die Äther-Lösung der Tartronsäure ließ ich bei 30-35° in flachen Schalen verdunsten → große, farblose, stark glänzende Tafeln.

0.3912 g lufttr. Säure + 1 Tr. Phenol-phthalein verbrauchen 30.7 ccm  $\frac{1}{2}\text{-}n.$  KOH; gef. Äquiv.-Gew. 66.4, ber. für  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  69.0, für  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5)_2\text{H}_2\text{O}$  (nach Conrad u. Bischoff) ber. 64.53.

Eine neutrale Alkalosalzlösung 1:35, versetzt mit ber.  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  1:4, gibt voluminösen Niederschlag von Bariumsalz, der sich rasch umwandelt in kurze Säulchen- oder Nadeln (nicht Blättchen, wie nach Gruber im Beilstein steht).

Höchst charakteristisch ist das bisher nicht genauer beschriebene saure Natriumsalz: Lufetrockene Tartronsäure löst sich in der für  $\frac{1}{2}\text{-Na-Salz}$  ber.  $\frac{1}{2}\text{-}n.$  Natronlauge beim Umrühren im ersten Augenblick auf (Verdünnung 1:14), dann beginnt sofort die Krystallisation (zumeist lange Nadeln oder Säulen); wird statt der  $\frac{1}{2}\text{-}n.$  Lauge eine  $\frac{1}{5}\text{-}n.$  benutzt und die Schale nur mit Papier bedeckt, so beginnt hier (bei Verdünnung 1:35) die Ausscheidung zwar nicht sofort, aber doch lange bevor eine nennenswerte Verdunstung stattgefunden haben kann; besonders schöne Krystalle (sehr scharfkantige, sechseitige dicke Tafeln) entstehen bei freiwilliger Verdunstung der kalt gesättigten wässrigen Lösung auf dem Objektglase, das Salz erleidet im Vakuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust.

3. Glycerinaldehyd: 104 g Glycerin (90%) + 0.7 Vol.-Tl. 42-proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.2684) im Kolben mit 900 ccm Kühlwasser, sofort hinzu 5 ccm rauchende Säure (1.54); die Oxydation setzt erst nach längerer Zeit ein, dann ruhige schwache Gasentwicklung, aber äußerst kräftige Reduktion von Fehlingscher Lösung, nach 10 Tagen beendigt; verdünnt auf 300 ccm, aus Probe-Titration berechnet das zur Neutralisation nötige Bariumcarbonat, dies (nebst mäßigem Überschuß) allmählich eingetragen, gegen Schluß die Mischung in Flasche einige Stunden kräftig geschüttelt (unter zeitweisem Lüften

<sup>1)</sup> A. 209, 222 [1881]

des Stopfens), dann direkt hinzu das gleiche Volumen 95-proz. Alkohol, wodurch im wesentlichen Bariumnitrat als feinkörniges Pulver ausfällt, bei 24-stündigem Stehenlassen vermehrt durch derbe Krystallisation an der Wand; die hiervon abgesaugte Lösung liefert, neuerdings mit 400 ccm 95-proz. Alkohol versetzt, starken, an der Wand festklebenden Niederschlag, überwiegend aus glycerinsaurem Barium bestehend, leicht umzukristallisieren aus kochendem Wasser (Blättchen ohne Krystallwasser)<sup>1)</sup>:

0.2635 g lufttr. Sbst. (bei 100° ohne wesentlichen Verlust) ohne Zusatz von Oxalsäure 0.1511 g BaCO<sub>3</sub>, entspr. 39.91 % Fa. Ber. f. (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba 39.53 % Ba.

Das Filtrat wurde bei 35° zum Sirup verdunstet; dieser reagiert mit Fuchsinschwefliger Säure langsam, aber kräftig; 8.86 g Sirup + 30 ccm Wasser + 19 ccm Phenylhydrazin + 21 ccm 50-proz. Essigsäure → sofort starke Rotfärbung, nach 1/2 Stde. Krystallwarzen an der Wand, nach 12 Stdn. dickes Öl am Boden und oben darüber voluminöse Warzen von derben Nadeln, in weiteren 24 Stdn. allmähliches Verschwinden des Öles und sehr reichliche Krystallisation von Glycerosazon; da dieses aber auch aus Dioxy-aceton, CH<sub>2</sub>(OH).CO.CH<sub>2</sub>(OH), entstanden sein könnte<sup>2)</sup>, wurde die Hauptmenge des Sirups (= 60 g) im Kolben allmählich mit 1 Vol.-Tl. absol. Alkohol vermischt und schließlich 2 Vol.-Tle. absol. Äther zugegeben, um das unverändert gebliebene Glycerin möglichst weitgehend abzuscheiden; nach 12 Stdn. (behufs völliger Klärung!) wurde die alkoholisch-ätherische Lösung vorsichtig abgegossen: sie reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte sehr stark, beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure verbleibt ein nicht direkt krystallisierbarer dicker Sirup (wohl noch etwas Glycerin enthaltend); 10 g dieses Sirups wurden nun sorgfältigst umgewandelt in das Oxim, das auch bei 14-tägiger Aufbewahrung über Schwefelsäure nicht krystallisierte, wonach höchstwahrscheinlich Glycerinaldehyd (und nicht Dioxy-aceton) vorliegt<sup>3)</sup>.

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß die hier beschriebene Oxydation des Glycerins sich zu einem praktisch brauchbaren Verfahren für die Darstellung des Glycerinaldehyds ausgestalten läßt, beabsichtige aber nicht, die Sache weiter zu verfolgen.

<sup>1)</sup> Sokolow, A. 106, 103.

<sup>2)</sup> E. Fischer u. Tafel, B. 20, 1089 [1887]. — Piloty, B. 30, 3163 [1897].

<sup>3)</sup> Vergl. Piloty u. Ruff, B. 30, 1662 [1897]; Wohl u. Neuberg, B. 33, 3105 [1900].

Dagegen habe ich zahlreiche Versuche im Gange, welche darauf abzielen, die Analoga der Glykuronsäure zu gewinnen.

### VIII. (Anhang.)

Zur Wahl des Ricinusöls wurde ich veranlaßt durch ein Referat des Zentralblattes<sup>1)</sup>: Day, Kon und Stevenson brauchten behufs Gewinnung von Suberon eine größere Menge von Korksäure; zu diesem Zweck wurden »im Laufe von mehreren Tagen 100 kg HNO<sub>3</sub> (1.25) (also 40 %) allmählich zu 50 kg Ricinusöl gegeben, noch einen Tag lang erhitzt; durch Extrahieren des gummartigen Produktes mit b. W. erhalten 5 kg einer mit Öl durchtränkten dunklen festen Masse. Je 500 g aus 750 ccm W. unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 3 kg. Hiervon je 500 g in 1500 ccm Benzol suspendiert und durch absol. Alkohol (etwa 390 ccm) gelöst, beim Abkühlen fast reine Korksäure (Ausbeute 120 g); im ganzen 1500 g Korksäure (also 3 % von 50 kg Öl) neben 200 g Azelainsäure (= 0.4 % des Öles).\*

Nun soll das Ricinusöl im wesentlichen aus dem Triglycerid der Ricinolsäure bestehen, und letztere soll nach Goldsobel<sup>2)</sup> sein:



Demnach könnte bei richtig geleiteter Oxydation 1 Mol. Triglycerid (= 933.1) je 3 Mol. Azelainsäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> liefern, während die Bildung von Korksäure eigentlich mit obiger Formel schwer vereinbar erscheint; denn bei energischer Oxydation würde wohl die Salpetersäure (nach Aufspaltung an der Doppelbindung) ihren weiteren Angriff auf das CH(OH) richten und dabei wäre schließlich Pimelinsäure zu erwarten; macht man aber trotzdem vorläufig die Annahme, daß aus der Ricinolsäure Azelainsäure und Korksäure entstehen, so müßte je ein Gew.-Tl. Ricinusöl (als Triglycerid gerechnet) theoretisch 0.5599 Tle. Korksäure + 0.6051 Tle. Azelainsäure, also 1.165 Tle. Säure-Gemisch liefern. Demnach lag gerade hier ein Fall vor, welcher besonders geeignet schien, die Brauchbarkeit meiner Oxydationsmethode zu erproben.

Je 50 g Ricinusöl<sup>3)</sup> in konischem 1-l-Kolben vermischt mit 1 Vol.-Tl. Eisessig, dazu ohne Umschwenken 1.5 Vol.-Tl. einer Mischung von [2 Vol.-Tln. Salpetersäure 1.39 + 1 Vol.-Tl. rauchender Säure (1.54)], Ölschicht über der Säure nur 5 mm hoch, Kühlwasser 600 ccm,

<sup>1)</sup> 1920, Nr. 12, vom 22. September, S. 445.

<sup>2)</sup> B. 27, 3121 [1894]. — Siehe auch Kasanski, C. 1900, II 37.

<sup>3)</sup> Gefundene Verseifungszahl 183 (ber. für Triglycerid der Ricinolsäure 180.5); spez. Gew. des Öles gef. 0.97 (nach D. A. B. V. erlaubt 0.95—0.97).

sofort Rotfärbung des Öls, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. die ersten Gasblasen, mit allmählicher Steigerung, nach 24 Stdn. die Ölenschicht fast farblos, dagegen die Säureschicht rot mit ziemlich lebhafter (aber die stürmischer) Gasentwicklung, die nach etwa 4 Tagen minimal wird, dann Kühlwasser entfernt und von jetzt an häufig umgeschwenkt, vom 5. Tage an Nadelwärzchen im Öl und in der Säure, nach etwa 11 Tagen kein NO<sub>2</sub> mehr; dann die Mischung in Flasche allmählich unter Kühlung versetzt mit soviel Natronlauge 1 : 5, daß dadurch die Hälfte der verwendeten Salpetersäure neutralisiert werden könnte<sup>1)</sup>. Durch 3-maliges Schütteln mit Äther werden sämtliche Oxydationsprodukte abgesondert und eine kleine Probe der ätherischen Lösung mit Diphenylamin geprüft, bei Abwesenheit von NO<sub>3</sub>H im Äther ist letzterer direkt abzudestillieren, bei positivem Ausfall der Probe nach vorherigem Durchschütteln mit wenig Wasser. Der fast farblose Ätherrückstand beginnt von selbst zu krystallisieren, nach 2-tägigem Stehenlassen (am besten im kühlen Raum, aber nicht im Eisschrank) werden die Krystalle abgesaugt unter Nachwaschen mit dem Minimum von 50-proz. Essigsäure, nach dem Aufstreichen auf Ton und schließlichen Pressen zwischen Filtrerpapier (behufs Wegnahme von etwas öliger Säure) Ausbeute an rein weißen, festen Rohsäuren 28.5% vom verarbeiteten Ricinusöl; dabei ist der Rest nicht verloren: er wird einfach neuerdings nach obiger Vorschrift mit Eisessig-Salpetersäure behandelt und liefert dann noch wesentliche Mengen der gleichen Produkte.

Für die Trennung von Azelainsäure und Korksäure ist trotz vielfacher Bemühungen<sup>2)</sup> ein allgemein und sicher brauchbares Verfahren bis jetzt nicht gegeben, namentlich auch, weil dabei das jeweilige Mischungsverhältnis von Bedeutung sein wird. Meine Rohsäuren waren sehr leicht zu fraktionieren: 1 Tl. derselben + 25 Tle. Wasser etwa 10 Min. zum Kochen erhitzt, die Lösung noch heiß durch glattes angefeuchtetes Filter (in Heiztrichter) abgegossen, hinterläßt auf dem Filter eine kleine Menge Öl (das beim Erkalten rasch erstarrt und vorsäufig unberücksichtigt blieb); das Filtrat schied beim Kühlwerden Öltröpfchen ab, die bald zu blättrigen Krystallen erstarrten;

<sup>1)</sup> Die vorhandene Essigsäure genügt überreichlich, um die organischen Säuren im freien Zustand zu behalten. Die Lauge erzeugt jedesmal vorübergehende Rotfärbung, wodurch wohl Nitroverbindungen angedeutet werden. Vergl. Brightman (C. 1918, I 890), der die Salpetersäure auch bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ricinusöl einwirken ließ, aber einerseits zu stark, indem er nur rauchende Säure (mit Eisessig) nahm, andererseits zu kurz, »über Nacht« und ohne Kühlung.

<sup>2)</sup> Siehe besonders Gantter und Hell, B. 14, 1545 [1881], sowie Markownikoff, B. 26, 3089 [1893].

schon nach 2 Std. dicker, sofort absaugbarer Brei von Fraktion I (etwa 50% der Rohsäuren), Schmp. 100°, nach nochmaligem Umkristallisieren aus 25 Tln. kochenden Wassers 105°, demnach Azelainsäure.

0.454 g luftr. Sbst. + 1 Tr. Phenol-phthalein → 23.6 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. KOH, Äqu.-Gew. ber. 94.08, gef. 96.2.

Die so erhaltene Kaliumsalzlösung (1 : 53) + ber.  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  1 : 2, fast sofort Beginn einer Krystallisation, rasch vermehrt nach Reiben der Wand, in 24 Std. Kruste von dichten Wärzchen des Calciumsalzes (luftr. 0.15 g), folglich ist unrichtig die ältere Angabe, daß azelainsaures Calcium erst in der Hitze gefällt wird, sowie nicht brauchbar die hierauf sich stützende Trennung von der Korksäure; endlich fand ich nicht zutreffend die Angabe, daß das Salz wasserfrei sein soll.

0.146 g luftr. Sbst. bei 100° allerdings kein Verlust, dann aber 0.0335 g  $\text{CaO}$ . — 0.1963 g luftr. Sbst. 0.0458 g  $\text{CaO}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ca 16.41. Gef. Ca 16.40, 16.67.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$ . Ber. Ca 17.71.

Die Mutterlauge der Fraktion I verdampft auf  $\frac{1}{3}$  Vol., liefert eine ganz anders aussehende Fraktion II (etwa 33% der Rohsäuren), dichte Wärzchen, deren Mutterlauge, abermals auf  $\frac{1}{3}$  Vol. verdampft, nach dem Erkalten nur mehr minimale Fraktion III (identisch mit II) ergab; in dem Rest der Säurelösung steckt dann noch eine sehr kleine Menge Oxalsäure neben einer in Wasser verhältnismäßig leicht löslichen, gut krystallisierenden andern Säure, die noch zu untersuchen ist.

Die Fraktion II, noch einmal aus 20 Tln. kochenden Wassers umkristallisiert, ergab Schmp. 122—123°; sie wurde im Kolben mit 6 Tln. gewöhnlichen Äthers übergossen, der ungelöst bleibende Anteil auf glattes Filter gebracht unter Nachspülen und Waschen mit insgesamt 3 Tln. Äther, dann Schmp. 138° (Korksäure 140°), Mischschmp. mit »Korksäure Kahlbaum« 137°; ferner 0.401 g luftr. »ungelöster Anteil« + 1 Tr. Phenol-phthalein 22.1 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. KOH, folgl. gef. Äqu.-Gew. 90.7, ber. für Korksäure 87.07.

Trotzdem bestehen jetzt ernstliche Zweifel bezüglich der Identität:

Obige Titrationslösung + ber.  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  1 : 2 gab innerhalb von 2 Tagen so gut wie keine Ausscheidung; erst bei langsamer Verdunstung entstehen in 3—4 Tagen Anhäufungen von derben Krystallchen (Einzelform schwer zu definieren!); eine andere Probe der gleichen Säurefraktion, mit  $\frac{1}{2}$ -n. KOH neutralisiert und mit ber.  $\text{CaCl}_2$  1 : 2 versetzt, blieb ebenfalls 24 Std. völlig klar, jetzt beginnen

sich daraus (infolge von Verdunstung) dichte kugelige Warzen abzuscheiden.

Dagegen zeigt die »Korksäure Kahlbaum« (Schmp. 140°) ein anderes Verhalten: Die Lösung der Säure in der ber. Menge 1<sub>5-n</sub>. KOH (Verdünnung 1:57) + ber. CaCl<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O 1:2 beginnt nach wenigen Minuten Wärzchen zu bilden, innerhalb 18 Stdn. schieden sich aus 1.0568 g Säure 0.6666 g oder 47.6% der Theorie an Calciumsalz (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ca + H<sub>2</sub>O) ab, welches zum Unterschiede von azelainsaurem Calcium bei 105° sein Wasser abgab.

0.171 g lufitr. Sbst. bei 105° 0.0137 g oder 7.97% H<sub>2</sub>O, dann 0.0427 g CaO entspr. 17.75% Ca. — C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Ca + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.83, Ca 17.41.

Dies bleibt also noch aufzuklären, sowie manches andere über die Zusammensetzung und die Oxydationsprodukte des Ricinusöls, namentlich ist aber die Frage zu beantworten: Woher stammt die Korksäure, über deren Bildung aus Ricinusöl doch kein Zweifel bestehen kann? Die einschlägigen Versuche hat Hr. Apotheker Fechtig unter meiner Leitung in Angriff genommen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß die Zimtsäure (I) sowie die Benzoësäure (II) nach der oben beschriebenen Behandlung mit Salpetersäure als Hauptprodukt *m*-Nitro-benzoësäure liefern; dabei wurde für I verwendet die gleiche Säuremischung wie beim Ricinusöl, für II dagegen direkt rauchende Salpetersäure.

---

## 55. A. Wohl und K. Jaschinowski: Über Derivate des Acetylendiacetals.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Labor. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1920.)

Die Bearbeitung der Dialdehyde selbst bietet infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Säuren und Alkalien große Schwierigkeiten. Die verhältnismäßig leichte Zugänglichkeit des Acetylendialdehyd-tetraacetals, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>HC.C.CH(O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>1)</sup>, die Unempfindlichkeit der Acetale gegen Alkalien und die verhältnismäßig einfache Überführung der Acetale in Aldehyde durch Säuren schien einen Weg zu bieten, über die von diesem Acetal abgeleiteten Derivate auch zahlreiche, bisher nicht zugängliche Derivate des Bernsteinsäuredialdehyds, insbesondere den interessanten Asparagindialdehyd, zu gewinnen. Aber auch hier haben sich unerwartete Schwierigkeiten gezeigt.

---

<sup>1)</sup> B. 45, 322 [1912].