

332. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie (V. Mitteilung¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. Juli 1923.)

In der letzten einschlägigen Mitteilung hatte ich angegeben, daß bei den neuen Salpetersäure-Oxydationen die Wegnahme der nicht verbrauchten Salpetersäure durch Ausäthern nützlich sein kann. Dieser Kunstgriff befördert aber doch nur in einer recht beschränkten Anzahl von Fällen das, was ich damals in erster Linie anstrehte, — das nachherige direkte Auskristallisieren des gewünschten Oxydationsproduktes, der »Uronsäure« oder »Ketonsäure«, so daß ich schließlich gezwungen war, nach einer passenden »Abfang«-Methode für solche Produkte zu fahnden. Phenyl-hydrazin erwies sich als unbrauchbar, überraschender Weise auch *p*-Nitrophenyl-hydrazin (das beim Kettorhamnonlacton zu sehr günstigem Ergebnis geführt hatte): Die hier in Betracht kommenden »Uronsäuren« und Ketonsäuren reagieren in essigsaurer Lösung (die ich anwenden mußte) sichtlich äußerst langsam mit diesen Hydrazinen; dadurch dürfte einerseits die bekannte Labilität der letzteren, andererseits diejenige der neueren Oxydationsprodukte allmählich zur Geltung kommen, wobei vielleicht auch noch der Sauerstoff der Luft einwirkt, so daß schließlich eine Summe von sehr verschiedenartigen Substanzen zur Ausscheidung gelangt, die 8—14 Tage beansprucht. Ich bekam durchweg ganz schlimm schmierige Niederschläge, welche allen Krystallisationsversuchen trotzen; irgend ein Substitutionsprodukt des Phenylhydrazins dürfte aber doch brauchbar sein, — wenn man dasselbe besitzt, was jedoch aus bekannten Gründen z. Zt. nicht jedem deutschen Forscher möglich ist.

Gute Ergebnisse lieferte mir dann schließlich die Anwendung von Semicarbazid-Hydrochlorid, als ich dasselbe unter ganz bestimmten Bedingungen (möglichst konz. Gesamtmasse; siehe unten) zur Anwendung brachte; da gemäß früheren Angaben²⁾ die »Oxy-gluconsäure« pro Molekül zwei Mol. Semicarbazid bindet, indem ein Semicarbazid-Semicarbazid-salz entsteht, vermute ich ein gleiches Verhalten bei meinen neuen Produkten, fand aber bald, daß diese (soweit bisher untersucht) nur Semicarbazone bilden, was ja bezüglich des Verbrauchs an Semicarbazid einen wesentlichen Vorteil bedeutet, und dieser Verbrauch kann noch weiter ganz wesentlich beschränkt werden dadurch, daß man für die Berechnung (der Wirklichkeit entsprechend) eine Maximal-Ausbeute von 30—40% d. Th. annimmt. Zur Spaltung der Semi-

¹⁾ vergl. B. 54, 456 [1921]; 55, 75, 493, 2817 [1922]. Alle in der zuletzt bezeichneten Abhandlung angegebenen Bestimmungen von $[\alpha]_D$ sind ausgeführt mit der Beleuchtung Freudenberg's, A. 429, 306 [1922], wären also eigentlich wie bei Freudenberg zu bezeichnen mit » $[\alpha]_{Hg\text{gelb}}$ «; vergl. hierzu Svaberg und Sjöberg, B. 56, 865 Anm. [1923]. Die Fortführung dieser Arbeiten wurde mir ermöglicht durch eine größere Bewilligung seitens der »Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft«, sowie durch wertvolle Materialspenden von 1. Hrn. Kollegen Karrer, Zürich (*d*-Zuckersäure und *L*-Arabinose), 2. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (»Hedrosit« und *p*-Nitrophenyl-hydrazin) endlich 3. von einem früheren Schüler und jetzigen Fabrikdirektor (erhebliche Menge von salzsaurer Semicarbazid); allen Beteiligten danke ich wärmstens.

²⁾ B. 55, 2822 [1922].

carbazone sind wegen der Labilität der Endprodukte Salzsäure oder Schwefelsäure nicht brauchbar, sie gelingt aber sehr gut mittels Oxalsäure^{3).}

Zu den vielfachen Berechnungen bei allen einschlägigen Salpetersäure-Oxydationen leistete mir treffliche Dieste folgende Zusammenstellung; 1. für die Zufuhr von je 1 At. O zu je 1 Mol. einer Sbst. vom M. G. »M« sind nötig

$$\left(\frac{2}{3} \cdot (\text{Mol.-Gew. } \text{NO}_3\text{H}) \cdot \frac{100}{\% \times \text{spez. Gew.}} \right) \text{ ccm Salpetersäure} = \text{fact. I.}$$

2. Der Gehalt der verwendeten a ccm Säure an NO_3H ist = a.(spez. Gew. $\times \frac{\%}{100}$), worin $(\text{spez. Gew.} \times \frac{\%}{100}) = \text{fact. II.}$

3. Für die Zufuhr von n At. O auf je 1 g Sbst. vom Mol.-Gew. M sind erforderlich $\frac{n \times \text{fact. I.}}{\rightarrow M \leftarrow} \text{ ccm der betr. Salpetersäure.}$

4. Zur Berechnung im Einzelfalle dient:

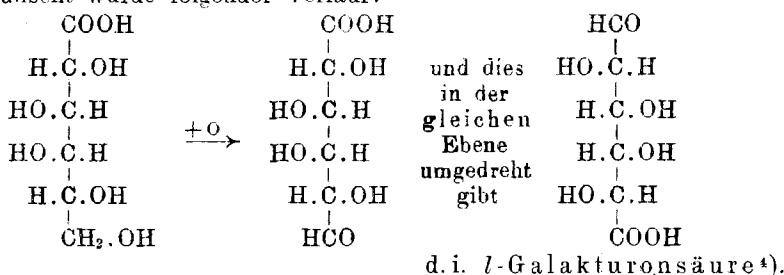
NO_3H %	spez. Gew.	log. fact. I	log. fact. II
25	1.15	2.16771	0.45568-1
32.34	1.2	2.03447	0.58892-1
40	1.25	1.92442	0.69897-1
45	1.285	1.86128	0.76211-1
50	1.312	1.80649	0.81690-1
55	1.35	1.75270	0.87069-1
63.23	1.39	1.67946	0.94393-1
65.3	1.4	1.66235	0.96104-1
72.5	1.446	1.60326	0.02015

Wichtig ist, daß im Zweifelsfalle von der direkt zu verwendenden oder vorher zu verdünnenden Salpetersäure das spez. Gew. (durch Pyknometer) und der Säuregehalt (durch Titration) genau bestimmt werden; kleine Abweichungen von den vermeintlich bekannten Werten können erhebliche Abweichungen im Endergebnis veranlassen.

Als Beispiele für die Anwendbarkeit und Ausführung des Semicarbazid-Verfahrens führe ich vorläufig vier Fälle an; sie bedürfen noch einiger Ergänzung bezüglich der völligen Reinigung der Endprodukte (»Uronsäuren« oder Ketonsäuren), für welche noch besser zu ermitteln ist, wie man sie glatt trennen kann von dem beigemengten Oxalat des Semicarbids; es dürfte aber nicht zu bezweifeln sein, daß dies in kurzer Frist gelingen wird; Schwierigkeiten könnten sich vielleicht ergeben, wenn gleichzeitig »Uronsäuren« und Ketonsäuren entstehen, deren Semicarbazone sich miteinander vermengen.

1. d-Galaktosäure.

Gewünscht wurde folgender Verlauf:



³⁾ vergl. Wallach, A. 353, 293 [1907]; 359, 270, 278 [1908]. ⁴⁾ s. S. 2018.

Ausführung: Auf je 1 g kryst. möglichst gut zerstoßene *d*-Galaktionsäure⁵⁾ (höchstens 12—13 g in einem Kolben) nimmt man je 1.5 ccm 45-proz. Salpetersäure im »Oxydationskolben«⁶⁾, Kühlwasser 350—450 ccm für jede Portion, Zimmertemperatur 16—20°; während der ersten 3 Stdn. ist durch öfteres vorsichtiges Umschwenken die Hauptmenge der Substanz in Lösung zu bringen; Beginn der Reaktion in der Regel erst nach 18—24 Stdn.; allmählich zunehmende Trübung (Schleimsäure), manchmal auch Schaumbildung; Unterbrechung zweckmäßig nach insgesamt 45—48 Stdn. durch Zusatz von je 0.5 ccm Wasser auf je 1 g verwendet *d*-Galaktionsäure, hierauf Absaugen der Schleimsäure unter Waschen derselben mit Minimum von Wasser, Übertragung der abgesaugten Lösung in eine Schale und Zusatz von so viel festem krystallisiertem Natriumacetat, als einerseits der gesamten verwendeten Salpetersäure, andererseits dem nachher anzuwendenden Semicarbazid-Hydrochlorid entspricht; nach völliger Auflösung des Acetats (sehr rasch erfolgend) wird kräftig umgerührt und 1—2 Stdn. stehen gelassen, damit sämtliches noch gelöste NO und NO₂ entweicht und die vorhandene salpetrige Säure möglichst zerstört wird. Hierauf trägt man ein die berechnete Menge festen Semicarbazid-Hydrochlorids (ber. auf 30—40% Ausbeute an »Uronsäure«) und lässt (die Schale lediglich mit Papier bedeckt) ruhig stehen. Die Ausscheidung des Semicarbazons beginnt in der Regel nach 12—24 Stdn., beansprucht aber mindestens 4—6 Tage, im ganzen bis zu 14 Tagen: zumeist scharf ausgebildete flächenreiche Prismen oder Pyramiden (mikroskopisch!) neben scharf zugespitzten, anscheinend hemiedrischen Krystallen, in der Regel vereinigt zu Krusten, welche man zeitweise von der Wand abtrennt, um zu sehen, ob noch Neubildung erfolgt. Schließlich wird das Semicarazon abgesaugt unter Waschen mit Wasser; Produkt sehr schwer löslich in kaltem Wasser, anscheinend fast unlöslich in Alkohol, löslich in 10 oder etwas mehr Tln. kochenden Wassers, dann langsam wieder auskristallisiert.

⁴⁾ Nebenbei wurden auch schon Versuche begonnen betr. Oxydation von Dulcit, wobei (neben Schleimsäure) zu erwarten wäre die Bildung von *l*- und *d*-Galakturonsäure und überdies möglich wäre das gleichzeitige Auftreten von 5-Keto-*d*-, sowie *l*-galaktionsäure; vergl. hierzu E. Fischer, B. 25, 1247 [1892], 27, 394, 1524 [1894]. Die betr. Versuche sind noch nicht beendigt. Von der *d*-Galakturonsäure beschreibt Ehrlich (C. 1917, I 856) das Cinchoninsalz als »Nadelchen, leicht löslich in Alkohol«; behufs etwaiger Abtrennung meiner Produkte von unverändert gebliebener *d*-Galaktionsäure erschien es mir wichtig, auch von der letzteren das Cinchoninsalz zu kennen: Nach Nef, A. 403, 280 [1914], soll es ein »in absolut. Alkohol leicht löslicher Sirup« sein; dagegen mein Versuch: Eine 9-proz. *d*-Galaktionsäure-Lösung nahm (kalt) bei anhaltendem Rühren fast die ganze ber. Menge von Cinchonin auf; nach Filtration und Verdampfung bis zum dännen Sirup erfolgte über Nacht kein Erstarren, nach kräftigem Rühren zeigten sich aber Nadelchen (oder kleine Säulen), weiter langsam Büschel und Warzen von langen Nadeln, und die völlig erstarrte Masse ist nicht mehr leicht löslich in Wasser, sowie schwer löslich in kaltem 95-proz. Alkohol.

Für Trennungszwecke war ferner von Interesse die persönliche Kenntnis der Eigenschaften des Cinchoninnitrats, dessen Krystalle nach Hesse, A. 122, 232 [1862], »erst in 26.4 Tln. Wasser von 12° löslich sein sollen; demgegenüber konnte ich das aus äquivalenten Mengen von Säure und Basis bereitete Salz auch in sirupöser Form (erhalten durch freiwillige Verdunstung) bei mehrtägigem Stehenlassen nicht zum Krystallisieren bringen.

⁵⁾ B. 55, 95 [1922]. ⁶⁾ B. 55, 75 [1922].

sierend; krystallwasserhaltig; neutral, also Lactonbindung enthaltend; Schmp. der vakuumtrocknen Substanz scharf 190° unter Aufschäumen.

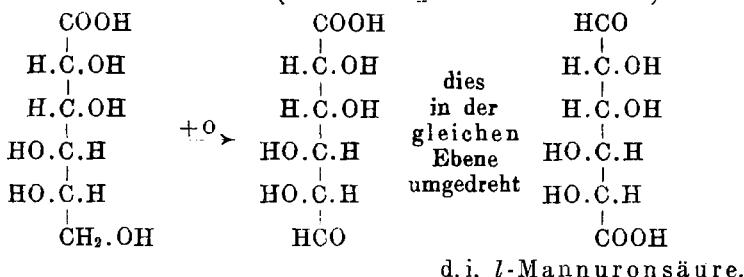
0.4994 g lufitr. Sbst. im Vakuum über Schwefelsäure: 0.0336 g Verlust, entspr. 6.57% H₂O. Ber. f. C₇H₁₁O₆N₃ + 2H₂O bei Abgabe von ein Mol. H₂O: 6.69%.

0.1869 g vakuumtr. Sbst.: 0.02286 g CO₂, 0.099 g H₂O.

C₇H₁₁O₆N₃ + H₂O. Ber. C 33.45, H 5.21. Gef. C 33.37, H 5.93.

Spaltung: 1 Tl. Semicarbazone + 2.5 Tle. krystallisierter Oxalsäure + 3 Tle. Wasser 25 Min. in kochendem Wasser unter zeitweisem Umrühren oder Umschwenken, wobei schließlich alles gelöst unter mäßiger Verfärbung; beim langsamem Erkalten scheidet sich der größte Teil der Oxalsäure in derben Krystallen ab, welche sehr rasch absaugbar und wegen ihrer Dernheit sogar mit dem erforderlichen Minimum von Wasser waschbar sind, ohne daß ein nennenswerter Anteil derselben wieder in Lösung geht; die abgesaugte Flüssigkeit wird behufs weiterer Beseitigung der freien Oxalsäure 8—10-mal mit Äther ausgezogen, nachher mindestens einige Stunden der freiwilligen Verdunstung überlassen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure zum Sirup konzentriert, der leicht Krystalle ansetzt und schließlich zu hartem Kuchen erstarrt; er enthält die gesuchte *l*-Galakturonsäure (oder deren Lacton), nebenbei aber noch oxalsaurer Semicarbazid, dessen glatte Abtrennung vom Hauptprodukte noch nicht ganz befriedigend erledigt ist, jedoch zweifellos irgendwie durchführbar sein wird.

2. *l*-Mannonsäure (»Arabinose-carbonsäure»).



Ausführung: Das Lacton der *l*-Mannonsäure ist wesentlich leichter löslich als jenes der *d*-Galaktionsäure, deshalb genügen hier je 0.5 ccm 45-proz. Salpetersäure auf je 1 g Lacton; nicht mehr als 12—13 g in einem Kolben; Kühlwasser je 350 ccm; Zimmertemperatur 17—18°; sogar nach 4 Tagen noch keine Reaktion bemerkbar, diese pflegt erst am fünften Tage zu beginnen, und jetzt ist durch vorsichtiges Umschwenken oder noch besser Rühren mit ganz feinem Glasstäbe für möglichst vollständige Auflösung der Substanz zu sorgen; nach insgesamt 9 Tagen wird die Mischung entleert in eine Schale, welche das Natriumacetat (krystallisiert und äquivalent der gesamten verwendeten Salpetersäure + dem später zuzugebenden Semicarbazid-Hydrochlorid) enthält, unter Nachspülen mit je 1 ccm Wasser auf jedes verwendete Gramm Mannonsäure-lacton; erst nach etwa 2 Stdn. (vergl. bei Galaktionsäure) fügt man das feste Semicarbazid-Salz ber. auf 35% Ausbeute hinzu: in der Regel nach kurzer Zeit wolkige Trübung, in 6—12 Stdn. rasch zunehmende Krustenbildung (scharf zugespitzte Nadeln oder Säulchen, vielfach zu Warzen vereinigt); Krystalle des Semicarbazons leicht absaugbar,

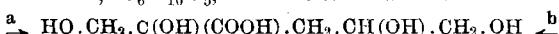
mit Wasser gewaschen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser sowie in Alkohol, umkrystallisierbar aus kochendem Wasser; im Capillarrohr von 180° an sich verfärbend, bei 189° plötzliches Schmelzen unter starker Blasenbildung; neutral, also mit Lactonbindung; die lufttrockne Substanz verliert im Vakuum über Schwefelsäure sowie bei 95° höchstens 1% Wasser, scheint aber (nach einer N-Bestimmung) trotzdem Krystallwasser zu enthalten.

0.1328 g vakuumtr. Sbst. bei 717 mm und 22°: 21.4 ccm N, entspr. 15.61% N.
Ber. f. $C_7H_{11}O_6N_3 + 2H_2O$ 15.61% N.

Spaltung genau nach der unter Galaktionsäure gegebenen Vorschrift; Endergebnis äußerlich das gleiche. Genauere Untersuchung des Endproduktes noch nicht beendet.

3. Das Lacton der α -Glucohaptionsäure (= »Hediosit«) liefert beim Oxydieren mit 45-proz. Salpetersäure ebenfalls in erheblichem Prozentsatze eine stark reduzierende Säure, deren Semicarbazone unter ähnlichen Bedingungen wie oben angegeben entsteht und zunächst in strukturlosen Körnern abgeschieden wird, nachher aber aus kochendem Wasser leicht in Form derber Krystalle (vielfach verwachsen und mit gekrümmten Kanten) erhalten werden kann, Schmp. ca. 190°.

4. Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$, das Lacton der Isosaccharinsäure,



kann zwei einbasische Aldehydsäuren liefern, je nachdem das Oxydationsmittel bei a oder bei b angreift. Welche von den beiden Aldehydsäuren entsteht, vermag ich noch nicht mit Bestimmtheit anzugeben; abscheidbar ist aber auch hier das Produkt als Semicarbazone, das ähnliche Eigenschaften besitzt wie das der Galakturonsäure.

Auf Grund der soeben geschilderten Beobachtungen, mit deren allseitiger Ergänzung ich noch beschäftigt bin, darf jetzt behauptet werden, daß die Gewinnung zahlreicher »Uronsäuren« auf dem beschriebenen Wege nunmehr in sehr greifbare Nähe gerückt erscheint⁷⁾, und ein besonders glücklicher Zufall lehrte mich schließlich in den letzten Wochen noch einen neuen Weg kennen, welcher höchst wahrscheinlich zu einer bequemen und ausgiebigen Darstellungsweise für die gewöhnliche Glucuronsäure führen wird: Seit etwa einem Jahre war ich nebenbei bemüht, auch zweibasische Säuren der Zuckergruppe zu den entsprechenden Monoketonsäuren zu oxydieren; so wird z. B. das Monolacton der gewöhnlichen d-Zuckersäure bei gewöhnlicher Temperatur von 64- bis 65-proz. Salpetersäure nach etwa 24 Stdn. angegriffen, so daß die Mischung nach 8—9 Tagen einen erheblichen Prozentsatz von reduzierender Säure enthält. Da aber alle Versuche, diese Ketonsäure direkt als solche oder als Lacton abzuscheiden, fehlschlugen, wollte ich auch hier das Semicarbazid-Verfahren anwenden und brachte deshalb die sehr konz. Oxydationsmischung ähnlich wie in den obigen Fällen 1. und 2. zusammen mit der berechneten Menge von festem Natriumacetat, das ebenso wie früher leicht in Lösung ging. Zu meiner großen Überraschung zeigten sich aber hier nach etwa 1 Stde. schon ohne Zusatz von Semicarbazid-Salz einige Nadelwarzen, die sich nach Umrühren rasch vermehrten, und nach weiteren 1—2 Stdn. war alles zu dickem Brei geworden. Die abgesaugten und mit dem erforderlichen

⁷⁾ Das Semicarbazid-Verfahren dürfte es jetzt auch ermöglichen, Brom-Soda-Lösung (statt Salpetersäure) als Oxydationsmittel zu verwenden, weil dadurch die früher, B: 55, 78 [1922], als bedenklich erachtete Abscheidung des Bromnatriums ganz in Wegfall kommt. Versuche nach dieser Richtung habe ich schon begonnen.

Minimum von Wasser gewaschenen Krystalle waren jetzt in kaltem Wasser schwer löslich, jedoch sehr leicht umkrystallisierbar aus 5 Tln. heißen Wassers (wenn auch langsam sich wieder ausscheidend); sie sind neutral, frei von Krystallwasser und geben keine Spur von Fehling-Reaktion, sie wurden schließlich durch Titration, Natriumbestimmung und Verhalten ihrer Lösung zu Chlorcalcium erkannt als das bisher gänzlich übersehene⁸⁾ Natriumsalz der »d-Zuckerlactonsäure« (sprachlich wohl richtiger des »Monolactons der d-Zuckersäure«):

I. 0.7496 g luftfr. Sbst. + 1 Tropfen Phenolphthalein bei gew. Temperatur allmählich, aber doch ziemlich rasch 23.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, dann beim Erhitzen noch 11.7 ccm, zusammen also 34.7 ccm; ber. f. 0.7496 g $C_6H_7O_7Na$ (M.-G. 214.1) 35.0 ccm. — Diese Titrationslösung, konzentriert auf 1:20, gab mit Chlorcalcium 1:2 gemäß B. 54, 463 Ann. einen Niederschlag, der sich genau verhielt wie d-zuckersaures Calcium. — II. 0.5088 g bei 100 g getr. Natriumsalz: 0.1262 g Na_2CO_3 , entspr. 10.76 % Na; ber. 10.74 %.

Im Jahre 1833 hatte Guérin Varry⁹⁾ angegeben, daß »das saure und neutrale Natriumsalz der Zuckersäure nicht krystallisieren«, und diese bestimmte Angabe war sicher die Veranlassung, daß Sohst und Tollen^s¹⁰⁾ gerade die Natriumsalze unbeobachtet ließen; dem gegenüber ist hervorzuheben, daß das oben erwähnte Lacton-natriumsalz, welches mir ein Zufall in die Hände spielte, sogar hervorragende Krystallisationsfähigkeit besitzt.

Nach Hrn. Dr. Willmann, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, sind es »Säulen mit Orthodoma und Basis, wahrcheinlich monoklin; Spaltharkeit nicht wahrnehmbar; Auslöschungswinkel sehr klein (etwa 2°), Charakter der Hauptzone positiv, Ebene der optischen Achsen in der Längsrichtung der Krystalle. Eine optische Achse austretend auf einer Fläche der Prismenzone; auf Schnitten schief zur Längsrichtung (auf Doma oder Basis) Austritt der spitzen Bisectrix »α«, folglich optischer Charakter negativ«.

Der neue Fund erwies sich überdies nach mehrfacher Richtung als ein sehr folgenreicher: I. Die Annahme, daß bei meinem oben erwähnten Oxydationsversuche der größte Teil des verwendeten d-Zuckersäure-lactons schon in die Ketonsäure verwandelt sei, war eine irrite gewesen; die massenhafte Ausscheidung des Natriumsalzes bewies unzweideutig, daß meine Oxydation in diesem Falle eine unzureichende gewesen war.

II. Die Existenz eines solchen Lacton-natriumsalzes ließ sofort vermuten, daß es auch eine analoge Kaliumverbindung geben wird. Die Gewinnung einer solchen hatten schon Sohst und Tollen (l. c.) angestrebt, jedoch vergeblich, weil sie hierzu einen falschen Weg (Erhitzung des trocknen sauren Kaliumsalzes) einschlugen. Das Lacton-kalium-salz entsteht aber doch, wenn man wäßrige Lösungen des sauren d-zuckersauren Kaliums andauernd am Rückfluß kocht oder stark verd. wäßrige Lösungen desselben behufs Verdampfung längere Zeit erhitzen muß, was ich rasch und mit voller Sicherheit feststellen konnte, und dabei ist von hervorragender praktischer Wichtigkeit, daß dieses Lacton-kaliumsalz der d-Zuckersäure entweder gar nicht oder mindestens sehr schwer krystallisiert und außerdem

⁸⁾ Die gewöhnliche Zuckersäure wurde bekanntlich von Scheele (etwa 1785) entdeckt und ist inzwischen vielen, darunter anerkannt tüchtigen Chemikern durch die Hände gegangen!

⁹⁾ A. 8, 24 [1833]. ¹⁰⁾ A. 245, 3 [1888].

schon durch seine Gegenwart das Auskristallisieren des sauren Kaliumsalzes stark beeinträchtigt, obwohl unter den erwähnten Bedingungen die Wasserabspaltung niemals eine quantitative ist, einfach weil es sich um einen umkehrbaren Vorgang handelt:



Von der Richtigkeit dieser Ausführungen kann man sich leicht überzeugen. Ein Teil reinstes saures *d*-zuckersaures Kalium wird mit 5 Tln. Wasser 2–2½ Std. im Kolben am Rückfluß gekocht: Trotz kräftiger Abkühlung mittels laufenden Wassers keine sofortige Krystallisation beim Erkalten, sondern erst nach einigem weiteren Stehen, und die Menge der Ausscheidung bleibt weit zurück hinter dem Löslichkeitsverhältnisse (etwa 1:80 bei 15°) des sauren Salzes; saugt man dann diese Krystallisation I ab und verdampft auf ca. 1½–1⅓ Vol., so erhält man (auftreffend langsam) eine mäßige Menge von Krystallen II und schließlich aus deren Mutterlauge durch Verdunstung einen wohl zum Teil noch krystallisierten, in der Hauptsache aber zähklebrigen Rückstand, welcher an der Luft eine ganze Anzahl von Tagen stehen kann, ohne vollständig zu erstarren¹¹⁾. — Begreiflicher Weise wird man die gleichen Erscheinungen beobachten, wenn stark verdünnte wässrige Lösungen des Salzes behufs Verdampfung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden.

Demnach sind fehlerhaft alle bisherigen Vorschriften zur Darstellung der Zuckersäure mittels des sauren Kaliumsalzes, und fehlerhaft ist sogar das allgemein übliche Umkristallisieren dieses Salzes aus kochendem Wasser.

In letzterer Beziehung ist sehr leicht Abhilfe möglich. Das lufttrockne, feinst verriebene Salz wird genau abgewogen und ohne Erwärmen in der berechneten Menge *n*-Salzsäure gelöst, was leicht möglich ist; in der Praxis wird dann zumeist erforderlich sein die Wegnahme von etwas Farbstoff durch Umschwenken mit Blutkohle; wird hierauf beim Filtern zum Nachspülen nicht mehr Wasser genommen, als unbedingt nötig ist, so genügt der Zusatz von 1.2 ber. Menge Kaliumacetat-Lösung 1:2 (spez. Gew. 1.153) und kurzes Reiben der Wand, um rasch reichliche Krystallisation zu erzielen, welche, beim Absaugen mit 30- und 50-proz. Alkohol gewaschen und dann an der Luft getrocknet, in der Regel über 80% des ursprünglich angewandten Salzes ausmacht; der Rest kann aus der Mutterlauge durch vorsichtige Sättigung mit Alkohol abgeschieden werden.

Ganz neu zu gestalten ist aber die Darstellung der *d*-Zuckersäure (aus Traubenzucker oder Stärke). Seit etwa einem Jahre war ich bemüht, mir etwas größere Mengen des von Sohst und Tollens (l.c.) beschriebenen *d*-Zuckersäure-lactons zu beschaffen, war aber sehr enttäuscht über die kläglichen Ausbeuten, welche alle älteren Vorschriften sowie auch meine verschiedenartigen Verbesserungsversuche lieferten: Über 18% der theoretischen Ausbeute an saurem Kaliumsalz kam ich niemals hinaus; nach E. Fischers »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate«, 9. Aufl. [1920], S. 84, soll man aus 50 g Traubenzucker etwa 15 g saures Kaliumsalz, entspr. 21.8% d. Th., erhalten¹²⁾,

¹¹⁾ Von Interesse wird jetzt sein, das Verhalten des Monolactons der *d*-Zuckersäure zu *n*- und 1/10-*n*. Kalilauge zu prüfen, was geschehen soll, sobald ich wieder solches Lacton besitze.

¹²⁾ Überrascht hat mich, daß ebenda immer noch die in den 70er Jahren übliche Vorschrift steht, man solle den Traubenzucker mit der Salpetersäure »in einer Schale auf dem Wasserbade« erhitzen, obwohl gerade E. Fischer bei seinen Zucker-

und nach Sohst und Tollens (l. c., S. 4) aus 100 g Stärke 18—20 g Salz, also nur 13.1% d. Th.

Ein etwas besseres Resultat bekam ich zwar durch Neutralisieren der Oxydationsmischung mittels Alkalilauge, Zusatz der berechneten Menge von Chlorcalcium 1:2 und nachherige Sättigung der Mischung mit Alkohol. Die Zuckersäure wird so wesentlich vollständiger ausgeschieden als Calciumsalz, das aber immer stark gefärbt ist, also gereinigt werden muß, das außerdem regelmäßig einen nicht unbeträchtlichen Anteil von oxy-gluconsaurem Calcium¹³⁾ enthalten wird, und dessen Abscheidung zur Zeit für uns ziemlich kostspielig wird wegen des beträchtlichen Verbrauches an Alkohol.

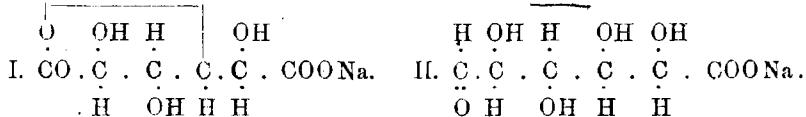
Höchstwahrscheinlich werden aber jetzt sowohl das saure Kalium- als das Calcium-Salz für diesen Zweck entbehrlich. Sobald durch meine zur Zeit in Gang befindlichen Versuche sicher ermittelt ist, welche Salpetersäure-Konzentration und welche Oxydations-Temperatur das überhaupt mögliche Maximum von d-Zuckersäure erzeugt, wird man einfach nach beendigter Oxydation die berechnete Menge festen Natriumacetats zusetzen und dadurch direkt das schön krallendende Lacton-natriumsalz erhalten, wobei höchstens noch eine Schwierigkeit auftauchen könnte: Es wäre möglich, daß bei gewöhnlicher Temperatur (wenigstens innerhalb kürzerer Frist) nur ein ungenügender Prozentsatz der vorhandenen Zuckersäure-Moleküle den hier unentbehrlichen Lacton-Charakter annimmt; immerhin erscheint aber auch in diesem Falle einfache Abhilfe

arbeiten (unter ausdrücklichem Hinweis auf meine Angaben) ausgiebigen Gebrauch machte von der durch mich (Dissertat., München 1880, S. 18 und 24; A. 205, 164 und 172 [1880]) eingeführten wesentlichen Verbesserung des Erhitzens im Kolben und im Wasserbade bei möglichst niedrigen und konstanten Temperaturen, zumeist 35° und 40°, vereinzelt auch 50° oder 60°. — Bei dieser Gelegenheit sei noch hervorgehoben, daß zur Befestigung des Kolbens in Wasser bei solchen Oxydationen nicht benutzt werden soll eine Klemme, sondern eine automatisch bewegliche Aufhängung mittels Bindfadens, damit niemals, namentlich während der Nachtstunden, der Wasserspiegel außen durch Verdunstung herabsinken kann unter den Flüssigkeitsspiegel im Kolben. Dies ist sehr wichtig für die Einhaltung konstanter Temperatur im Kolben; sehr nützlich sind ferner bei solcher Arbeit große Wasserbäder; die meinigen sind 20 ccm hoch bei 29.5 cm Durchmesser. Gegen das Zurückschlagen der (immer kleinen) Gasflamme bediene ich mich seit Dezennien einer höchst einfachen Sicherung: Eine möglichst niedrige flache Porzellanschale von 22 cm oberem Durchmesser wird mit Wasser gefüllt, der Gas- schlach durch 1 oder 2 darüber gelegte Pistille unter dem Wasserspiegel festgehalten und diese Vorrichtung so dicht als möglich an den Gasbrenner herangeschoben. — Bei den Salpetersäure-Oxydationen innerhalb der Zuckergruppe scheint ferner die Reaktionswärme eine sehr erhebliche zu sein; deshalb verteilt man zweckmäßig 50 oder 100 g Sbst., die oxydiert werden sollen, auf eine entsprechende Anzahl von Kolben mit höchstens 20 g in einer Portion, hängt aber eine größere Anzahl solcher Kolben in ein gemeinschaftliches großes Wasserbad.

13) Reinigung. Auflösung des rohen Salzes in der berechneten Menge kalter n-Salzsäure, Entfärbung durch Blutkohle und Zusatz des berechneten Natriumacetats (in Lösung 1:3). Dann ist es am besten, die Umwandlung des anfänglich voluminösflockigen Calciumsalz-Niederschlags in Krystallkrusten gemäß B. 54, 463 Anm. abzuwarten. — Zumeist wird man nach meinen Erfahrungen dieses Verfahren bei dem aus Salpetersäure-Oxydation gewonnenen zuckersauren Calcium mehrmals wiederholen müssen, bis man zu völlig reinem Salze gelangt; aus solchem läßt sich dann (entgegen den Angaben von Sohst) auch leicht krallendes Zuckersäure-lacton gewinnen (Zerlegung mittels kalter Oxalsäure-Lösung, Verdunstung bei 35° bis zum Sirup und Erstarrenlassen des letzteren über Schwefelsäure oder festem Ätzkali); bei verunreinigtem Calciumsalze erhält man einen nicht krallensierbaren Säure-Sirup.

denkbar durch längeres Erhitzen der mit Natriumacetat versetzten Mischung in kochendem Wasser; die wenigen Versuche, welche ich bis jetzt ausführen konnte, deuten durchweg auf ein günstiges Endergebnis hin.

Schließlich eröffnet aber die Entdeckung des Lacton-Natriumsalzes noch eine weitere Aussicht: E. Fischer und Pilony¹⁴⁾ haben das nach Sohst und Tollens bereitete Monolacton der *d*-Zuckersäure mit Natrium-amalgam reduziert zum Lacton der Glucuronsäure, und sie schließen daraus, daß »in der Zucker-lactonsäure das Carboxyl, welches von der Gluconsäure stammt, die Lactongruppe erzeugt«. Hieraus ist jetzt weiter zu folgern, daß mein neu aufgefundenes Natriumsalz Formel I haben muß. Läßt sich nun dieses, so-



bald es leicht in größerer Menge beschaffbar geworden ist, leicht reduzieren unter Aufspaltung des Lactonringes¹⁵⁾, so bekäme man das Natriumsalz der Glucuronsäure (II), deren Gewinnung in beliebiger Menge dann eine ganz einfache Sache wäre¹⁶⁾.

333. Walther Schrauth und Kurt Görig: Über hydrierte polycyclische Ringsysteme, III. Mitteilung: Über das Perhydro-9,10-benzophenanthren.

(Eingegangen am 2. August 1923.)

In zwei Abhandlungen, die sich mit der Zusammensetzung des Lignins und mit der chemischen Struktur der Kohle beschäftigen¹⁾, hat der eine von uns unlängst die Ansicht entwickelt, daß die Kohlenhydrate während des pflanzlichen Lebensprozesses und vornehmlich auch bei Bildung der Kohlenstoffsubstanz befähigt sein dürften, vielleicht nach voraufgegangener Umwandlung in das 5-Oxymethyl-furfurol, ein primäres Kondensationsprodukt zu bilden, dessen Kohlenstoffgerüst mit dem des 9,10-Benzophenanthrens übereinstimmt. Seine Anschauungen fanden eine wertvolle Stütze in den Untersuchungsergebnissen von Willstätter und Kalb²⁾, die bei der Reduktion des Lignins, der Cellulose und Zuckerarten mit Phosphor und Jodwasserstoff ein Gemisch polycyclischer hydrierter Ringgebilde erhalten hatten, dessen Zusammensetzung auf das Vorhandensein eines Perhydro-benzophenanthrens, sowie seiner Spaltstücke und Polymerisationsprodukte hinzuweisen schien.

Die Kühnheit der Theorie machte es nun erforderlich, zunächst das Perhydro-9,10-benzophenanthren selbst synthetisch aufzubauen und, falls sich

¹⁴⁾ B. 24, 521 [1891].

¹⁵⁾ Versuche mit Natrium-, sowie mit Aluminium-amalgam habe ich im Gange.

¹⁶⁾ Anhang. Früher, B. 54, 466 [1921], habe ich ein Verfahren beschrieben, nach welchem Glycerinsäure mittels Salpetersäure zu Tartronsäure oxydiert werden kann; nach neueren Beobachtungen scheint dabei auch Mesoxalsäure zu entstehen.

¹⁾ Z. Ang. 36, 149 [1923]; Brennstoff-Chemie 4, 161 [1923].

²⁾ B. 55, 2637 [1922].