

Gewicht 98 mg. Dieses Produkt, aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum bei Zimmer-Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab folgende Analyse:

5.135 mg Sbst.: 2.641 mg CO₂, 0.868 mg H₂O, 3.297 mg Rückstand. — 5.942 mg Sbst.: 3.088 mg CO₂, 1.028 mg H₂O, 3.818 mg Rückstand.

C 14.03, 14.17, H 1.89, 1.94, Ag 64.21, 64.26.

Ber. für C₄H₈O₄Ag: C 14.4, H 1.81, Ag 64.6.

Gef. (im Mittel): „ 14.10, „ 1.92, „ 64.25.

Bei einem manometrischen Versuch verbrauchten 530 cmm Methylglyoxal 670 cmm Sauerstoff, und es entstanden insgesamt 1170 cmm Säure (fixe Säure + Kohlendioxyd). Die berechneten Werte für die Bildung von 1 Mol. Essigsäure sind 530 cmm Sauerstoff und 1060 cmm Säure. Aus dem Sauerstoff-Verbrauch und der Säure-Bildung geht hervor, daß ein Teil des Methylglyoxals weiter als bis zur Essigsäure oxydiert wurde. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Ameisensäure. Die abdestillierte, essigsäurehaltige Lösung reduziert auch Sublimat zu Kalomel. Der Nachweis der Bildung von Ameisensäure wird erschwert, da auch Blausäure allein, wenn sie mit Bicarbonat geschüttelt wird, eine zwar sehr geringe, aber doch wahrnehmbare Menge Ameisensäure ergibt. Bestimmt man die Ameisensäure — nach Jones⁵⁾ — durch Titrieren des Destillationsproduktes mit Permanganat und subtrahiert die nach einem Blindversuch mit Blausäure, aber ohne Methylglyoxal gefundene kleine Menge Ameisensäure, so findet man 0.16 Mole Ameisensäure auf 1 Mol. Methylglyoxal. Mit einer anderen Methode nach Macnair⁶⁾ mittels Kaliumbichromats und Schwefelsäure wurden 0.2 Mole Ameisensäure auf 1 Mol. Methylglyoxal gefunden.

Schüttelt man also Methylglyoxal in Anwesenheit von Sauerstoff mit einem Überschuß von Blausäure, so bilden sich als hauptsächlichste Endprodukte Essigsäure und Kohlendioxyd mit einer geringen Menge Ameisensäure.

Hrn. Prof. Warburg, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch hier meinen Dank aussprechen.

244. H. Kiliani: Elektrolytische Gewinnung von *d*-Galaktonsäure.

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

(Eingegangen am 4. Juli 1932.)

Vor einem Jahre veröffentlichten Isbell und Frush¹⁾ ein Verfahren betreffs elektrolytischer Oxydation der Aldosen zu Aldonsäuren „in Gegenwart eines Bromids und Calciumcarbonat“. Da ich gerade Bedarf an einer größeren Menge von *d*-Galaktonsäure hatte, habe ich in den letzten Wochen dieses Verfahren angewendet auf *d*-Galaktose — mit dem Ergebnisse: Meine alte Brom-Oxydation²⁾ besitzt nur mehr historisches Interesse, ebenso wie alle Abänderungs-Vorschläge, welche sich an dieselbe anlehnten³⁾; das neue Verfahren besitzt in bezug auf Material-Ersparnis

⁵⁾ Treadwell, *Analyt. Chemie* I, S. 342 [Leipzig und Wien].

⁶⁾ Macnair, *Ztschr. analyt. Chem.* **27**, 398 [1888].

¹⁾ Bureau of standards, Washington; Research Paper Nr. 328 [1931].

²⁾ Dissertat. „Über Inulin“, München 1880 [Auszug: A. **205**, 145] — Kiliani u. Kleemann, *B.* **17**, 1296 [1884].

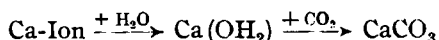
³⁾ vergl. *B.* **62**, 588 [1929].

und Einfachheit der Ausführung sehr erhebliche Vorteile gegenüber dem alten, aber die Vorschriften und Angaben von Isbell und Frush bedürfen in einigen wesentlichen Punkten der Ergänzung oder der Berichtigung.

1. Zunächst ersetzt man zweckmäßig den l. c. angegebenen 3-halsigen Reaktionskolben durch einen einfachen Glaszylinder von ungefähr $2\frac{1}{2}$ l Inhalt; dadurch ergibt sich einerseits die Möglichkeit, den Abstand zwischen den beiden Elektroden je nach Bedürfnis vergrößern oder verkleinern zu können, falls das Ampèremeter unerwünschte Abweichungen von 0.5 A anzeigen sollte; außerdem wird dadurch die schließliche Entleerung des ungelösten Anteils der Reaktions-Mischung wesentlich erleichtert.

2. Das l. c. vorgeschriebene Verhältnis „45 g Glucose oder Galaktose: 25 g CaCO_3 (= 1 : 0.556, entsprechend $2 \times$ ber. CaCO_3) kann ohne Nachteil verringert werden auf 1 : 0.45.

3. Isbell und Frush erwähnen nur für die Verarbeitung von *l*-Arabinose die Bildung einer „unlöslichen Kruste“ an der Kathode, und sie halten dieselbe für ein „basisches Calcium-Arabanat“. Ich benützte bei *d*-Galaktose Kohlen-Elektroden von 19 mm Durchmesser und bekam bei allen Versuchen an der Kathode ganz starke derartige Krusten, welche nur durch Behandlung mit Salzsäure entfernbar waren: Sie bestanden im wesentlichen aus Calciumcarbonat; die Vorgänge:



spielen sich offenbar direkt an der Kathode so rasch hintereinander ab, daß die erwähnte Kruste entsteht; ich habe deshalb nach je 12 Stdn. diese Elektrode herausgenommen, mit Salzsäure gereinigt und nach gründlichem Abwaschen wieder eingesetzt.

4. Calcium-galaktonat ist in kaltem Wasser relativ schwerlöslich, so daß beim Arbeiten nach Isbell und Frush am Schlusse der Elektrolyse direkt eine übersättigte Lösung vorliegt; auch wenn man dieselbe sofort nach Ausschaltung des Stromes abfiltriert, bleibt dem überschüssigen CaCO_3 eine gewisse Menge des auskrystallisierten Galaktonats beigemischt; erfolgt aber aus irgendeinem Grunde die Filtration erst 12 Stdn. später, so kann diese Beimengung bis zu 20% des theoretischen Produktes ausmachen: der (von der Hauptlösung abgetrennte) Carbonat-Schlamm muß deshalb in allen Fällen mit heißem Wasser extrahiert werden.

5. Die Anwendung eines Vakuums zum Verdampfen der filtrierten Calciumsalz-Lösungen ist nach meiner reichlichen sonstigen Erfahrung in diesem Falle ganz entbehrlich; andererseits ist aber bei jedem einzelnen Zucker genau anzugeben, wie weit verdampft werden soll.

6. Isbell und Frush schlugen vor, aus den End-Mutterlaugen das Bromcalcium zu entfernen mittels Silberoxalats, um die letzten Reste des gewünschten Calciumsalzes zu gewinnen; hierfür gibt es aber ein viel einfacheres Hilfsmittel, d. i. Alkohol, in welchem die Calciumsalze aller Aldonsäuren unlöslich oder doch mindestens sehr schwer löslich sind, während eine konz. Lösung von Bromcalcium mit dem mehrfachen Volumen von 95-proz. Alkohol keine Spur von Trübung gibt; nur muß bei jedem einzelnen Zucker ausprobiert werden, welche Alkohol-Konzentration und welches Mischungs-Verhältnis sich im Einzelfalle am besten eignet.

Von diesen Gesichtspunkten aus ist meine folgende Vorschrift für die Darstellung von *d*-galaktonsaurem Calcium zu beurteilen: Das erforderliche Bromcalcium verschafft man sich durch Neutralisation von käuflichem Bromwasserstoff mit Calciumcarbonat, Filtration und Eindampfen der Lösung bis zu einer Konzentration von ungefähr 1:6; dann wird durch eine Brom- oder Calcium-Bestimmung ihr genauer Gehalt an CaBr_2 ermittelt. Hierauf gibt man in den oben erwähnten Glaszylinder n g *d*-Galaktose⁴⁾ + 0.45 n g CaCO_3 , bringt den Rührer und die beiden Elektroden in die richtige Stellung, fügt 0.18 n g CaBr_2 in Form der obigen Bromidlösung von bekanntem Gehalte und endlich 21 n ccm Wasser hinzu, läßt 5 Min. den Rührer laufen und schaltet den Strom ein. Da trotz des mechanischen Rührers immer ein wesentlicher Anteil des Carbonats am Boden liegen bleibt, ist es zweckmäßig, zeitweise auch den am äußersten Flüssigkeitsrande befindlichen Bodensatz mittels besonderen Glasstabes in Bewegung zu bringen. Dauer der Elektrolyse bei meinen Versuchen mit je 45–90 g Galaktose 20–37 Std.; Fehling-Probe: Je 10 Tropfen vorschriftsmäßiger Kupfersulfat-Lösung + ebensoviel „Fehlings Alkali“, vermischt mit etwa 8 Tropfen der Reaktions-Mischung, welche ihrerseits mit dem doppelten Volumen Sodalösung (1:10) versetzt waren, dann 3 Min. Erhitzen in kochendem Wasser; sobald hierbei nurmehr Spuren von Kupferoxydul erkennbar sind, wird der Strom unterbrochen.

Die Mischung im Zylinder klärt sich bei kurzem Stehen äußerst rasch, so daß beim vorsichtigen Abgießen der Calciumsalz-Lösung A (durch ein Filter) der Bodensatz B fast vollständig im Zylinder verbleibt.

A wird auf dem Wasserbade verdampft bis zum Gewichte 6 n g; durch ständiges Rühren während des Erkaltes erzeugt man eine feinkörnige (und deshalb leicht auswaschbare) Krystallisation I von Calcium-*d*-galaktonat; dann rührt man aber sofort allmählich 4 n ccm 95-proz. Alkohol ein, wodurch I ganz wesentlich verstärkt wird, namentlich bei darauffolgendem 12-stdg. Stehenlassen unter Schutz vor Verdunstung. Die Calciumsalz-Krystalle werden beim Absaugen gewaschen mit 20-, dann 50-proz. Alkohol und sind dadurch ohne jede Schwierigkeit und ohne Verlust sofort bromfrei und völlig rein zu erhalten. Die Mutterlaugen von I habe ich bei 35° verdunstet, bis die Hauptmenge des Wasch-Alkohols entfernt war, dann verdampft bis zum Gewichte n des angewendeten Zuckers; die konzentrierte Lösung wird in einen Kolben übertragen und allmählich vermischt mit 1.5 n ccm 95-proz. Alkohol; nach Impfung mit kryst. Calcium-galaktonat entsteht langsam eine erhebliche Menge von Krystallisation II, zu reinigen wie I.

Die in der letzten Mutterlauge enthaltenen Reste von unverändertem Zucker könnte man (nach Verjagung des Alkohols) noch ausnützen durch neue Elektrolyse unter Zusatz von CaCO_3 ; hierauf habe ich jedoch verzichtet, weil es mir für meinen Zweck nicht mehr lohnend erschien.

Der oben erwähnte Bodensatz B wird am besten in einem konischen Kolben mit einer entsprechenden Menge von Wasser übergossen und in kochendem Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. unter zeitweisem Umrühren erhitzt; durch Verdampfen des heiß filtrierten Auszuges bis zur jeweils geeigneten Konzentration gewinnt man eine weitere Menge a von Calcium-galaktonat, die beim Absaugen ebenfalls mit 20- und schließlich 50-proz. Alkohol gewaschen wird.

⁴⁾ Ich habe bis zu 90 g in einer Portion verarbeitet.

Die Gesamt-Ausbeute (Krystallisation I + II + a) betrug durchweg 60–70% d. Th., und bei richtiger Arbeit besteht das Produkt direkt aus $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5 H_2O$.

Nur sicherheitshalber ist jede Krystallisation schließlich auf Brom zu prüfen; ein positiver Ausfall der Reaktion beweist lediglich, daß nicht genügend ausgewaschen wurde; jedoch ist solcher Fehler leicht zu korrigieren; Anrühren einer derartigen Salzfraktion mit 50-proz. Alkohol, 1–2-stdg. Stehenlassen (unter Schutz vor Verdunstung), abermaliges Absaugen und Waschen mit 50-proz. Alkohol führt rasch zu reinem Präparat.

Für die analoge Verarbeitung anderer Aldosen werden natürlich andere Zahlen-Verhältnisse betr. Verdampfung und Alkohol-Menge in Geltung kommen; die Ermittlung dieser Zahlen wird aber keine Schwierigkeit machen, wobei meine obigen Angaben als Muster dienen können⁵⁾.

Für die freundliche Überlassung von *d*-Galaktose bin ich Hrn. Prof. W. Schoellen und der Fabrik Schering-Kahlbaum zu Dank verpflichtet.

245. H. Kiliani: Einwirkung von Cyankalium auf mannozzucker-saures Kalium.

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

(Eingegangen am 4. Juli 1932.)

In zwei früheren Mitteilungen¹⁾ hatte ich den Verlauf obiger Reaktion dargestellt durch die Gleichung: $C_6H_{10}O_8 - H_2 + H \dots CO_2H = C_7H_{10}O_{10}$ (drei-basisch), wonach die erste Phase des Vorganges bestände im Austritt von 2 Wasserstoff-Atomen; bezüglich der Formel $C_7H_{10}O_{10}$ des Endproduktes stützte ich mich dabei auf die Analysen eines basischen Kupfer-, eines sauren Calcium- und eines ebensolchen Zink-Salzes, welche sämtlich gut krystallisieren. Das Calcium-, sowie das Zink-Salz habe ich nun in jüngster Zeit nochmals dargestellt, besonders sorgfältig gereinigt, bei 100° getrocknet und mehreren Mikro-analytikern zur C- und H-Bestimmung übermittelt, während ich die Metall-Bestimmungen selbst ausführte. Überraschenderweise zeigten aber die bei mir einlaufenden Analysen-Zahlen für C und H ganz wesentliche Abweichungen untereinander, und der Versuch, daraus eine irgendwie brauchbare Formel für die dreibasische Säure abzuleiten, scheiterte vollständig. Dann sandte ich den gleichen Analytikern die luft-trocknen Salze: Jetzt wurden übereinstimmende Prozent-Zahlen gefunden, und eine völlige Klärung des Sachverhaltes ergab sich, als einer der Analytiker (der überdies „ehrenamtlich“ die Aufgabe übernommen hatte) von selbst auf die glückliche Idee kam, neben den C- und H-Bestimmungen auch Krystallwasser-Bestimmungen im Hoch-Vakuum auszuführen mit dem Gesamt-Ergebnis:

⁵⁾ Anm. bei der Korrektur: Die Arbeit von Bernhauer u. Irrgang, Biochem. Ztschr. **249**, 217 [1932], betr. *d*-Mannose → Mannonsäure gelangte erst am 6. Juli zu meiner Kenntnis; die dortige „Aufarbeitung“ dürfte noch verbesserungsfähig sein.

¹⁾ B. **61**, 1158 [1928], **64**, 2018 [1931], hier Darstellung von Calcium- und Zink-Salz.