

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXII. HEFT 13.

356. Otto Ruff: Zur Kenntniss der Oxygluconsäure.

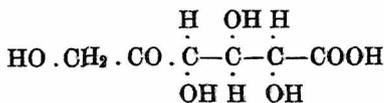
BERLIN 1899.

356. Otto Ruff: Zur Kenntniss der Oxygluconsäure.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei geeigneter Oxydation von gluconsaurem Calcium erhält man, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, *d*-Arabinose. Die nach Entfernung der *d*-Arabinose durch Auskneten mit Alkohol verbleibenden Calcium- und Eisen-Salze besitzen ein beträchtliches Reduktionsvermögen, und es war deshalb anzunehmen, dass dieselben die Calciumsalze von Oxyketon- oder Aldehyd-Säuren enthalten. Es gelang mir, ein solches dank seiner Schwerlöslichkeit zu isoliren, und dieses zeigte die gleichen Eigenschaften, wie das von Boutroux²⁾ durch Bacteriengährung aus gluconsaurem Calcium erhaltene Salz der Oxygluconsäure, der dieser die Constitution:



zuertheilt. Ich halte die beiden Präparate für identisch, obschon mir ein directer Vergleich nicht möglich war.

Da sich in der Literatur der Kohlenhydrate noch eine zweite Oxygluconsäure von Walter Tiemann³⁾ findet, so war ich bemüht, auch diese mit der von mir erhaltenen zu vergleichen, kam aber zu dem Schlusse, dass Hr. Tiemann im Wesentlichen nur Gluconsäure unter Händen hatte, die durch einige andere Säuren, darunter wohl auch etwas Oxygluconsäure, verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1573; 32, 550.

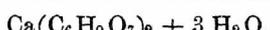
²⁾ L. Boutroux, Ann. de chim. et de phys. VI, 21, 565. Compt. rend. 127, 1224.

³⁾ Walter Tiemann, Zeitschrift des Ver. f. d. Rübenzuckerind. des deutsch. R. 40, 787.

Oxygluconsäure aus gluconsaurem Calcium.

Das gluconsaure Calcium wird in der früher¹⁾ beschriebenen Weise oxydirt und auf *d*-Arabinose verarbeitet. Dabei erhält man ca. 60 pCt. des angewendeten gluconsauren Calciums in Form von Calciumsalzen zurück, von denen ich, ausser ameisensaurem und glykolsaurem Salz, auch noch unverändertes gluconsaures Calcium in erheblicher Menge nachzuweisen vermochte. Daneben besitzt das Salzgemenge ein Reductionsvermögen, das etwa $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes Traubenzucker entspricht, beim längeren Aufbewahren aber beträchtlich zurückgeht. Die Salze löst man in der 5-fachen Menge Wasser und setzt $\frac{1}{5}$ Volum Alkohol zu, sodass ein Theil derselben als Syrup wieder gefällt wird. Dieser wird nochmals in dem Fünffachen seines Gewichtes Wasser gelöst; aus dieser Lösung erhält man dann binnen 2—3 Wochen, beim Schütteln mit Bleischrot²⁾ aber schon binnen 1—2 Tagen, eine reichliche Abscheidung von Calcium- und Eisen-Salzen. Diesen kann man durch Auskochen mit Wasser die reducirenden Salze vollständig entziehen, und beim Erkalten krystallisirt aus den ersten Filtraten oxygluconsaures Calcium, dessen Menge sich durch Concentriren der Mutterlaugen noch etwas vermehren lässt; nach einmaligem Umkrystallisiren aus etwa 50 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Salz rein weiss. Die Ausbeute ist recht gering. Sie beträgt nur etwa 1 pCt. obiger Calciumsalze, und da das Reductionsvermögen des oxygluconsauren Calciums nach meiner Bestimmung $\frac{2}{3}$ desjenigen des Traubenzuckers ist, so ergibt sich, dass weitaus der grösste Theil der reducirenden Salze in Lösung bleibt, ohne dass es mir bis jetzt geglückt wäre, ein weiteres in krystallinischem Zustande abzuschcheiden.

Das isolirte Salz besitzt die Zusammensetzung:



0.201 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₁₇Ca. Ber. C 30.00, H 5.00.

Gef. » 29.85, » 4.99.

Durch Trocknen bei 130° verloren 0.1319 g Substanz binnen 12 Stunden 0.010 g Wasser, d. h. 7.58 pCt.; es waren also nur 2 Mol. Krystallwasser entfernt worden, für die sich 7.50 pCt. berechnen. Das dritte Molekül Wasser lässt sich ohne gänzliche Zerstörung des Salzes nicht herauslösen. Zur Bestimmung des Calciumoxyds diente diese getrocknete Substanz:

0.3130 g Sbst.: 0.0400 g CaO.

0.3744 g Sbst.: 0.0472 g CaO.

C₁₂H₂₀O₁₅Ca. Ber. CaO 12.61. Gef. CaO 12.78, 12.61.

¹⁾ Diese Berichte 32, 550.

²⁾ Durch das Schütteln mit Bleischrot wird die Krystallisation beschleunigt.

Die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser ist ziemlich gering; bei 20° verlangt 1 Th. Salz ca. 600 Th. Wasser zur Lösung; in heissem Wasser löst sich beträchtlich mehr; doch zeigt es grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, aus denen es sehr langsam wieder auskrystallisirt. Die kleinen Krystalle, von meist rhombischer Basis und in besser ausgebildeten Formen ziemlich rhomboëdrisch, zeigen, in ihrer Entwicklung beobachtet, den von *Boutroux*¹⁾ für sein oxygluconsaures Calcium vorzüglich beschriebenen Formenwechsel. Auch das Cadmium- und Blei-Salz und die Säure selbst, die ich daraus herstellte, entsprechen den Angaben des genannten Forschers. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der freien Säure benutzte ich eine 2-procentige Lösung des Calciumsalzes in der eben nöthigen Menge Salzsäure und fand in drei ziemlich übereinstimmenden Bestimmungen im 1 dm-Rohr

$$[\alpha]_D = -10.3^\circ,$$

woraus sich für die freie Säure $C_6H_{10}O_7$ berechnet:

$$[\alpha]_D > -12.8^\circ,$$

während Hr. *Boutroux* die Ablenkung für dieselbe Concentration zu

$$[\alpha]_D = -14.5^\circ,$$

angiebt.

Diese Differenz liegt innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler, und bei der sonstigen Uebereinstimmung aller Eigenschaften glaube ich, an der Identität der Oxygluconsäure des Hrn. *Boutroux* mit der von mir erhaltenen nicht zweifeln zu dürfen.

Oxydation der Gluconsäure mit Brom.

Hr. *Walter Tiemann*²⁾ oxydirte gluconsaures Calcium mit Brom in Druckflaschen und erhielt nach Entfernung des Broms und Calciums einen Syrup, welcher *Fehling'sche* Lösung reducirte. Aus diesem bereitete er durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Fällen mit Alkohol ein amorphes, hygroskopisches Baryumsalz, aus diesem wieder durch Umsetzung mit Kaliumsulfat ein in Nadeln krystallisirendes, ebenfalls hygroskopisches Kaliumsalz, sowie ein gelbes, amorphes Hydrazid, ein Osazon und ein in Nadeln krystallisiertes Calciumsalz. Alle diese Verbindungen habe ich in der von *Tiemann* beschriebenen Weise gleichfalls erhalten, genau mit den von diesem angegebenen Eigenschaften.

Schön gelegentlich meiner Abbauversuche der Gluconsäure zu *d*-Arabinose hatte ich die Reactionsproducte der Oxydation mit Brom

¹⁾ *Boutroux*, *Ann. de chim. et de phys.* VI, 21, 565.

²⁾ *Walter Tiemann*, *Zeitschr. d. Vereins für d. Rübenzuckerindustr. des deutschen Reiches* 40, 787.

studirt, da ich gehofft hatte, auf diesem Wege von der *d*-Gluconsäure ausgehend, zur *d*-Arabonsäure zu gelangen. Während ich aber *d*-Arabonsäure unter den gebildeten Producten mit Sicherheit nicht nachzuweisen vermochte, konnte ich durch Darstellung der freien Säuren, Ausäthern derselben und Destillation nachweisen, dass u. A. Ameisensäure, Glykolsäure und Oxalsäure entstehen, die ich als Blei- resp. Calcium-Salze analysirte, während noch ziemlich viel Gluconsäure unverändert bleibt; letztere erhielt ich in Form ihres Bleisalzes aus dem durch basisches Bleiacetat gefällten Niederschlag durch wiederholtes Fällen mit heissem Alkohol krystallisirt. Diese Verschiedenartigkeit der gebildeten Producte machte es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass Hrn. Tiemann's Verbindungen einheitlicher Natur sind, um so mehr, als das Reductionsvermögen der mit Brom erhaltenen Oxydationsproducte nur etwa den zehnten Theil desjenigen erreicht, das man bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd und Eisensalz erzielt, und also nur sehr wenig Oxygluconsäure entstanden sein konnte. In meinem Bestreben nun, Hrn. Tiemann's Verbindungen durch weitere Reinigung besser zu charakterisiren, machte ich die Erfahrung, dass das an und für sich ziemlich geringe Reductionsvermögen mehr und mehr verschwand, während der krystallisirende Antheil derselben aus Verbindungen der Gluconsäure bestand.

Dass das durch Neutralisiren der Oxydationsproducte mit Baryumcarbonat und Fällen mit Alkohol erhaltene Baryumsalz Hrn. Tiemann's nicht einheitlicher Natur sein kann, ergibt sich aus den oben gemachten Bemerkungen; denn durch Alkohol werden all' die verschiedenen, bei der Reaction gebildeten Baryumsalze zusammengefällt. Auch seine amorphe, hygroskopische Beschaffenheit weist auf eine solch' ungleichartige Zusammensetzung hin.

Das in Nadeln krystallisirte Kaliumsalz verliert durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser, Fällen mit heissem absolutem Alkohol und Aufstreichen auf Thon alle reducirenden Eigenschaften, ist alsdann luftbeständig und identisch mit gluconsaurem Kalium.

Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Salz.

$C_6H_{11}KO_7$. Ber. C 30.77, H 4.70, K 16.67.
Gef. » 30.94, » 4.66, » 16.62.

Hr. Tiemann fand K 15.69 pCt.

Zur Controlle habe ich das Kaliumsalz der Gluconsäure dargestellt, indem ich dessen wässrige Lösung mit Alkohol und Aether versetzte. Man erhält es so leicht in Form wasserheller, langer Prismen, die sich bei ca. 180° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Aehnlich wie für das Kaliumsalz, führte ich auch für das Calciumsalz den Nachweis, dass es nur unreines gluconsaures Salz ist.

Beim einstündigen Erhitzen der beschriebenen Salze mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhält man eine gelbe, flockige, scheinbar amorphe Masse, die Tiemann als das »Osazon« seiner Säure bezeichnet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann sie nicht gereinigt werden; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man aber leicht daraus die für Gluconsäurephenylhydrazid charakteristischen farblosen Prismen vom Schmp. 200°.

0.1110 g Subst.: 9.8 cem N (24°, 761 mm).

$C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.9.

Ein »Glucuronsäurephenylhydrazin« vom Schmp. 184—185° erhält Hr. Tiemann durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte.

Diese an und für sich in sehr geringer Menge entstehende Verbindung auf ein einheitliches Product von bekannter Zusammensetzung und scharfem Schmelzpunkt zurückzuführen, gelang mir nicht.

Die von mir oben beschriebene Oxygluconsäure giebt in der Kälte keine derartige Phenylhydrazinverbindung.

Die einzige Angabe Hrn. Tiemann's, welche auf die von mir beschriebene Oxygluconsäure passt, ist die, dass seine Säure durch Barytwasser gefällt werde. Diese Fällung geben aber auch manche andere Säuren der Zuckergruppe, und sie ist in dem vorliegenden Falle ihrer Quantität nach so unbedeutend, dass nur ein kleiner Bruchtheil des Tiemann'schen Salzes daran betheiligt sein kann.

Die Tiemann'sche Arbeit ist also dahin zu berichtigen, dass die beschriebene Säure im Wesentlichen Gluconsäure ist, die durch Verunreinigungen, unter denen sich wahrscheinlich auch etwas Oxyketonsäuren finden, ein gewisses Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung erhalten hat.

