

**75. Heinrich Kiliani: Ueber die Zusammensetzung und Constitution der Arabinosecarbonsäure bezw. der Arabinose.**

(Eingegangen am 9. Februar.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

In einer vom 27. November 1886 datirten Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich einerseits darauf hingewiesen, dass die durch Oxydation der Arabinose entstehende Arabonsäure die Formel  $C_5H_{10}O_6$  besitzt, andererseits aber verschiedene Derivate der Arabinosecarbonsäure beschrieben, welcher ich die Formel  $C_7H_{14}O_8$  zutheilte, weil ich damals keinen Grund hatte, an der Richtigkeit der allgemein angenommenen Zusammensetzung der Arabinose —  $C_6H_{12}O_6$  — zu zweifeln und weil auch die von mir erhaltenen analytischen Resultate jener Annahme nicht widersprachen. Schon am 3. December konnte ich jedoch gelegentlich eines in der Münchener chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages die Vermuthung aussprechen, dass das Molekül der Arabinosecarbonsäure vielleicht nur 6 Kohlenstoffatome enthalte, die Zusammensetzung derselben also durch  $C_6H_{12}O_7$  auszudrücken sei, und der weitere Verlauf der Untersuchung hat dann mit aller Bestimmtheit zu Gunsten dieser letzteren Auffassung entschieden; die Beweise hierfür sollen in der folgenden Abhandlung erbracht werden.

Kocht man das Lacton der Arabinosecarbonsäure mit 15 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und  $\frac{2}{3}$  Theilen rothem Phosphor 2 Stunden am Rückflusskühler und isolirt hierauf die Reductionsproducte nach dem Verfahren, welches bei der analogen Behandlung der Dextrosecarbonsäure in Anwendung kam<sup>2)</sup>, so erhält man in der Hauptsache ein Lacton, nebenbei aber auch in geringer Menge eine Fettsäure.

Der Siedepunkt des in Kältemischung nicht erstarrenden Lactons wurde zu 220.5 (corr.) gefunden.

0.2213 g lieferten 0,5177 g Kohlensäure und 0.1714 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_7H_{12}O_2$	für $C_6H_{10}O_2$	
C 65.62	63.16	63.80 pCt.
H 9.37	8.77	8.58 »

Diese Resultate deuteten darauf hin, dass das fragliche Lacton normales Caprolacton war, welches noch geringe Mengen von irgend einer Verunreinigung enthielt, und diese Schlussfolgerung wurde alsbald bekräftigt durch die Untersuchung der gleichzeitig entstandenen Fettsäure, welche ohne Schwierigkeit mit der normalen Capron-säure identificirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3029.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1128.

**Das Baryumsalz** derselben krystallisierte in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

0.1626 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz ergaben 0.0871 g kohlen-saures Baryum.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 37.33	37.26 pCt.

**Das Kalksalz** schied sich beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure sehr leicht in Nadeln bzw. feinen Prismen mit recht-winklig abgestumpften Enden aus.

1) 0.124 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.0243 g Calciumoxyd.

2) 0.1499 g verloren bei zweistündigen Erhitzen auf 105° 0.0096 g Wasser.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
CaO 19.44	19.59 pCt.
H <sub>2</sub> O 6.25	6.40 *

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 Theile Lösung bei 19° C. 2.69 Theile wasserfreies Salz enthielten, während Lieben und Rossi<sup>1)</sup> 2.7 Theile fanden.

Wenn demgemäß bei der Reduction der Arabinosecarbon-säure Verbindungen der Gruppe C<sub>6</sub> entstehen, so muss jene selbst unbedingt in die gleiche Gruppe gehören; sie kann nicht, wie früher angenommen, eine Hexaoxyheptysäure, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> sein, sie ist vielmehr als Pentoxy capronsäure C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> aufzufassen. Die Zahlen, welche ich seinerzeit bei der Analyse des Amids und des Lactons der Säure erhielt und publicirte, harmoniren mit der neuen Formel ebensogut wie mit der alten:

Berechnet		Gefunden
für C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> N	für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N	
C 37.33	36.92	37.00 pCt.
H 6.66		6.89 *
Berechnet		Gefunden
für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	
C 40.38	40.44	40.41 pCt.
H 5.77	5.61	5.60 *

Dagegen würde der damals gefundene Metallgehalt des Kalksalzes entschieden für die Formel C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> sprechen.

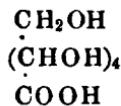
Berechnet		Gefunden
für (C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> Ca	für (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> Ca	
CaO 11.43	13.02	11.26 pCt.

Da aber wegen der amorphen Beschaffenheit des Salzes ein äusseres Kriterium seiner Reinheit fehlte, lag die Vermuthung nahe, es möchte das betreffende Salz noch etwas unverändertes Lacton enthalten haben. Deshalb stellte ich die Verbindung von Neuem dar und kochte diesmal  $\frac{1}{2}$  Stunde (früher nur  $\frac{1}{4}$  Stunde) mit kohlen-

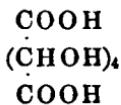
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 118.

saurem Kalk. Das Product enthielt nun in der That 12.82 bezw. 13.10 pCt. Calciumoxyd d. h. die der Formel  $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$  entsprechende Menge.

Demnach hat die Arabinosecarbonsäure die gleiche Zusammensetzung wie die Gluconsäure und die Galactonsäure und da sie ebenso wie letztere Verbindungen eine normale Kohlenstoffkette enthält, ohne Aldehyd- oder Ketonsäure zu sein, muss man ihr auch dieselbe Constitution<sup>1)</sup> zuschreiben:



Wir kennen nun andererseits drei wohlcharakterisirte zweibasische Säuren von folgender Constitution:



die Zuckersäure, Schleimsäure und Isozuckersäure und wissen, dass die Gluconsäure der Zuckersäure, die Galactonsäure der Schleimsäure entspricht, während die zur Isozuckersäure gehörige Pentoxyacronsäure bis jetzt nicht bekannt ist. In Folge dessen hielt ich es für sehr wahrscheinlich, dass die Arabinosecarbonsäure dieses bisher fehlende Glied sein würde, d. h. ich hoffte durch Oxydation meiner Säure Isozuckersäure zu erhalten. Das Experiment hat jedoch diese Vermuthung als unzutreffend erwiesen.

Digerirt man das Lacton der Arabinosecarbonsäure mit der anderthalbischen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 während 24 Stunden bei 50°, verdünnt dann und verdampft auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren, bis keine Untersalpetersäure mehr entweicht, so bleibt ein in der Wärme dickflüssiger, nach dem Erkalten zäher, fadenziehender Rückstand. Löst man diesen in wenig warmem Wasser auf und röhrt die im kalten Raume stehende Lösung fleissig um, so erstarrt sie binnen Kurzem zu einem harten Krystallkuchen. Von diesem reservirt man sich einen kleinen Theil behufs Einleitung späterer Krystallisationen; die Hauptportion wird in warmem Wasser gelöst, die geringe Menge der vorhandenen Oxalsäure genau durch Kalk gefällt und das Filtrat verdampft, bis die erkaltete Flüssigkeit auf Zusatz eines Körnchens der ursprünglichen Krystallmasse eine reichliche Krystallisation, bestehend aus langen, farblosen Nadeln, liefert, welche von der Mutterlauge durch Absaugen und Nachwaschen mit absolutem Alkohol leicht befreit werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1296 und XVIII, 1555.

Ist man einmal im Besitze von etwas reiner Substanz, so gestaltet sich die Darstellung wesentlich einfacher: Nach beendigter Oxydation giesst man die Flüssigkeit in eine Schale, ohne den Kolben mit Wasser nachzuspülen, fügt ein Krystallfragment hinzu und lässt 12 Stunden im kalten Raum stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen, Nachwaschen mit möglichst wenig Wasser (tropfenweiser Zusatz!) und schliesslich Abpressen getrennt; ihr Gewicht beträgt ca.  $\frac{1}{3}$  des angewendeten Arabinosecarbonsäurelactons. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens, lässt erkalten, setzt wieder einen Krystalsplitter hinzu und erhält so eine zweite Krystallisation, welche durch Aufstreichen auf Thonplatten sofort fast völlig rein erhalten wird und ebenfalls ca.  $\frac{1}{3}$  vom Gewichte des Ausgangsmaterials repräsentirt. Die reine Substanz hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung der Zuckersäure:

0.2139 g lieferten 0.268 g Kohlensäure und 0.0935 g Wasser.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C 34.28	34.17 pCt.
H 4.76	4.86 »

Sie unterscheidet sich aber von dieser Säure, sowie von Schleimsäure und Isozuckersäure sofort durch ihre neutrale Reaction und ihren Krystallwassergehalt.

0.2756 g verloren im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb zweier Stunden 0.047 g oder 17.05 pCt. Wasser. Erhitzung auf 100° veranlasste dann keine weitere Gewichtsabnahme mehr. Hiernach ist dem Oxydationsprodukte der Arabinosecarbonsäure die rationelle Formel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O zuzuerkennen, welche einen Wassergehalt von 17.14 pCt. verlangt. Im Einklange hiermit steht die Analyse der wasserfreien Substanz:

0.2191 g ergaben 0.331 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
C 41.38	41.21 pCt.
H 3.45	3.69 »

Diese Zusammensetzung, die erwähnte neutrale Reaction und die später anzuführende Fähigkeit, 2 Aequ. Metalloxyd aufzunehmen, charakterisiren die Verbindung als das Doppellacton einer neuen isomeren Zuckersäure, welche ich Metazuckersäure nennen will.

Das lufttrockene Doppellacton schmilzt bei 68°, die wasserfreie Substanz beginnt bei 160° sich gelb zu färben und erweicht dann unter volliger Zersetzung allmälig gegen 180°. Die Krystalle sind unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol; zu ihrer völligen Auflösung braucht man ca. 8 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dagegen äusserst wenig heisses Wasser. Sie besitzen sehr grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, welche aber nach

Berührung mit einem Krystalsplitter in wenigen Minuten völlig erstarren unter Ausscheidung langer, radial angeordneter, farbloser Nadeln.

Kocht man die stark verdünnte (ca. 1:70) Lösung des Doppel-lactons  $\frac{1}{4}$  Stunde mit kohlensaurem Kalk, dann noch 10 Minuten mit Thierkohle und filtrirt kochend heiss, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches Kalksalz in Form von mikroskopischen Kügelchen aus.

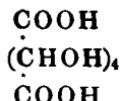
0,2031 g über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergaben 0,0432 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_6H_8O_8Ca + H_2O$	Gefunden
CaO 21.05	21.27 pCt.

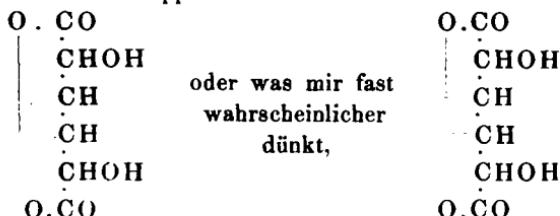
Behufs Gewinnung eines sauren Kaliumsalzes löste ich das genau abgewogene Doppel-lacton in der entsprechenden Menge  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge und brachte die anfangs alkalische Lösung sofort in's Vacuum über Schwefelsäure. Nach 2 Stunden beobachtete ich stark saure Reaction, erhielt aber schliesslich einen amorphen Rückstand. Ebensowenig konnten das in analoger Weise bereitete neutrale Kali-, das saure und neutrale Natronsalz in krystallisirter Form gewonnen werden. Lässt man die Lösungen dieser Salze an der Luft verdunsten oder erhitzt man dieselben, so nehmen sie, auch wenn kein Ueberschuss von Alkali vorhanden ist, eine intensiv rothe Farbe an. Es erfolgt also offenbar eine eigenthümliche Zersetzung, welche sich auch dadurch documentirt, dass das Doppel-lacton der Metazuckersäure im Gegensatz zu allen bisher von mir untersuchten ähnlichen Verbindungen sehr leicht alkalische Kupferlösung reducirt<sup>1)</sup>. Dieses auffallende Verhalten hatte mich ursprünglich vermuten lassen, es möchte das Lacton einer Aldehydsäure, vielleicht  $C_6H_8O_6 + 2H_2O$ , vorliegen. Allein mehrfach wiederholte Analysen, zu welchen Material von verschiedener Darstellung, sowie unzweifelhafter Reinheit verwendet wurde, sprachen entschieden gegen diese Auffassung. Ich kann noch hinzufügen, dass ich bei der Reduction des Doppel-lactons durch Jodwasserstoff eine geringe Menge einer Säure erhielt, welche im rohen Zustande bei ca.  $200^{\circ}$  schmolz, durch Behandlung mit Natriumamalgam aber in eine Säure vom Schmelzpunkte  $149^{\circ}$  verwandelt wurde. Das Kalksalz der letzteren Säure enthielt 27.55 pCt. Calciumoxyds; aus der Formel des adipinsauren Kalks  $C_6H_8O_4Ca + H_2O$  berechnen sich 27.72 pCt. Calciumoxyd.

Sonach müssen wir wohl die Metazuckersäure ebenso wie ihre Isomeren als normale Tetroxyadipinsäure

<sup>1)</sup> Ich beabsichtige, die Einwirkung von überschüssigem Alkali bezw. Aetz-kali auf die Metazuckersäure zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung zu machen.

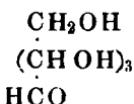


betrachten und ihr Doppelacton wird die Constitution



besitzen.

Die bisher mitgetheilten Thatsachen zwingen aber nun weiter zu dem Schlusse, dass der Arabinose selbst nicht die bisher allgemein angenommene Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  zukommen kann. Ihr Molekül enthält bestimmt 1 Atom Kolenstoff weniger als das der Arabinosecarbonsäure, ihre Formel muss folglich  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  sein, und da sie bei der Anlagerung von Blausäure eine Verbindung mit normaler Kohlenstoffkette liefert, ist man berechtigt, sie als den Aldehyd des normalen Pentoxyptans d. h. als



zu bezeichnen. Unter dieser Voraussetzung findet auch die Bildung der Arabonsäure eine ganz einfache Erklärung. Ausgehend von der alten Arabinoseformel und gestützt auf die Thatsache, dass neben der Arabonsäure Ameisensäure auftritt, hatte ich früher angenommen, dass die Arabinose durch das Brom quantitativ gespalten wird unter Bildung jener beiden Säuren. Ein inzwischen angestellter quantitativer Versuch zeigte aber, dass die Menge der gebildeten Ameisensäure eine verschwindend geringe ist, so dass von einer derartigen Spaltung keine Rede sein kann; die Arabonsäure entsteht vielmehr analog der Gluconsäure nach der Gleichung:



Bei dieser Sachlage hielt ich es für geboten, einerseits eine neue Garantie dafür zu gewinnen, dass mein Ausgangsmaterial wirklich Arabinose gewesen, andererseits aber noch auf anderem Wege einen Beweis für die Richtigkeit der Formel  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  beizubringen.

In ersterer Hinsicht constatirte Herr Prof. Haushofer gütigst durch krystallographische Messung die Identität meines Präparates mit dem von Scheibler entdeckten Zucker und in letzterer Beziehung wurde in der Analyse der Phenylhydrazinverbindung eine neue Stütze für die Richtigkeit obiger Deduction gefunden.

Wird eine Auflösung von 1 Theil Arabinose, 2 Theile salzaurem Phenylhydrazin und 3 Theile essigsaurem Natrium in 20 Theile Wasser<sup>1)</sup> im Wasserbade erwärmt, so beginnt bald die Abscheidung eines gelben Niederschlages, dessen Farbe an die des Schwefelarsens und dessen Form an diejenige des geronnenen Eiweisses erinnert. Nach einstündiger Digestion wurde der voluminöse Niederschlag auf einem Saugtrichter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung erhielt ich wieder eine voluminöse gelbe Füllung, welche beim Trocknen über Schwefelsäure compact und braungelb wurde. Die trockene Substanz schmolz, der Angabe Scheibler's<sup>2)</sup> entsprechend, bei 158° ihre Analyse ergab folgendende Zahlen:

- 1) 0.1673 g lieferten 0.3839 g Kohlensäure und 0.0966 g Wasser.
- 2) 0.1605 g lieferten 25.2 ccm Stickstoff bei 16° C und 727 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{18}H_{32}O_4N_4$ für $C_{17}H_{20}O_3N_4$	
C	60.23	62.19
H	6.12	6.09
N	15.47	17.07
		62.58 pCt.
		6.39 >
		17.44 >

Also führt auch dieses Ergebniss zu dem Schlusse, dass die seit langem bekannte Arabinose das bisher vermisste natürliche Zwischen-glied zwischen Erythrit und Dextrose repräsentirt und ein solch überraschendes Resultat erregt unwillkürlich den Gedanken, dass vielleicht bei genauerer Untersuchung noch mehrere der zahlreichen Körper, welche man bisher ohne Weiteres unter die Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  einreihte, sich als Glieder einer anderen Gruppe von Verbindungen mit niedrigerem oder auch höherem Kohlenstoffgehalte erweisen dürften.

Anhangsweise mögen noch einige Notizen über die Arabonsäure, sowie über die Darstellung der Arabinosecarbon-säure Platz finden.

Die früher gemachte Annahme, dass die von Bauer analysirten Krystalle nicht aus der freien Arabonsäure, sondern aus deren Lacton bestanden, hat sich bei der experimentellen Prüfung als völlig richtig erwiesen. Die erstarrte Masse zeigte zwar selbst nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure noch saure Reaction; als aber die kalt bereitete wässrige Lösung derselben mittelst  $\frac{1}{10}$  Normal-kalilauge genau neutralisiert und dann erwärmt wurde, nahm sie sehr rasch abermals saure Reaction an und zur Erzielung bleibender Neutralität musste noch die achtfache Menge des ursprünglich verbrauchten Alkalis hinzugegeben werden. Die untersuchte Masse enthielt folglich nur mehr ca. 12 pCt. freie Säure, dagegen ca. 88 pCt. Lacton.

<sup>1)</sup> Nach E. Fischer, Diese Berichte XVII, 579.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1732.

Durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Kochen der Säure mit Strontiumcarbonat und vorsichtiges Vermischen der filtrirten Lösung mit Alkohol erhielt ich das Strontiumsalz in farblosen glänzenden Krusten, welche aus mikroskopischen, sehr regelmässig ausgebildeten Prismen zusammengesetzt waren.

- I. 0.27 g lufttrockenes Salz lieferte 0.0788 g kohlensaures Strontium.  
 II. 0.2667 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 120° 0.0466 g Wasser.

Ber. für $(C_5H_9O_6)_2Sr + 5H_2O$	Gefunden
Sr 17.20	17.29 pCt.
$H_2O$ 17.74	17.47 »

Zur Darstellung kleinerer Mengen (20—30 g) von Arabinosecarbonsäure eignet sich am besten das folgende Verfahren:

Nach beendigter Ausscheidung des Amids sättigt man die durch Eis gekühlte Mischung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verjagt dann das Ammoniak durch Eindampfen mit der nötigen Menge von Baryhydrat, fällt das Baryum durch Schwefelsäure, hierauf die Salzsäure durch Silberoxyd und verdampft endlich zum Syrup. Man erhält so 70—80 pCt. Ausbeute.

Für die Verarbeitung grösserer Quantitäten von Arabinose ist diese Methode weniger zweckmässig, weil dabei relativ sehr viel Silberoxyd verbraucht wird. In solchem Falle wird man die früher beschriebene Darstellung vorziehen, welche 40—50 pCt. Ausbeute liefert.

Es dürfte noch von Interesse sein, beizufügen, dass ein Kilo des von mir verarbeiteten, aus einer hiesigen Drogenhandlung bezogenen Kirschgummis ca. 200 g Arabinose ergab und dass bei deren Gewinnung das Auftreten eines zweiten krystallisirbaren Zuckers nie beobachtet wurde.

München, den 8. Februar 1887.

#### 76. P. Jannasch: Ueber das Vorkommen von Strontian im Heulandit.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Vorkommen grösserer Mengen von Strontian in der Natur beschränkt sich bekanntlich auf das Carbonat und das Sulfat dieses Elementes und deren isomorphe Gemische mit den entsprechenden Barium- und Calciumsalzen. Ausserdem kennt man nur noch ein zur