

Interessant dürfte es sein, näheren Aufschluss darüber zu erlangen, wie in dem Processe von Meldola und Hughes das Binnaphthochinon entsteht. Vielleicht hängt seine Bildung mit einem Additionsproduct von Brom an Naphtol zusammen, welches nach Meldola und Hughes bei ihrer Bromirungsart des α -Naphtols in erster Phase entstehen soll, das sie aber nicht isolirt, sondern gleich weiter auf ihr »Dibromindon« verarbeitet haben. Ein solches Product glauben wir in der Hand zu haben und behalten uns dessen nähere Charakterisirung vor.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

77. Otto Ruff: *d*- und *r*-Arabinose¹⁾.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie ich vor einiger Zeit in diesen »Berichten«²⁾ mitgetheilt habe, liefert die Oxydation der *d*-Gluconsäure *d*-Arabinose. Ich habe dieselbe damals als Osazon und als Oxim abgeschieden. Inzwischen ist es mir gelungen, die *d*-Arabinose selbst direct zu isoliren.

Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten *d*-gluconsauren Calciums erwies sich als einzig brauchbare Oxydationsmethode die schon früher²⁾ beschriebene mit Wasserstoffsuperoxyd und basischem Ferriacetat; sie ergab bis zu 30 pCt. der Theorie rohe und 25 pCt. ganz reine *d*-Arabinose. Dieselbe dürfte damit leichter und billiger zugänglich geworden sein, als die *l*-Arabinose.

Abgesehen von den bereits²⁾ genannten Oxydationsmitteln versuchte ich noch Kaliumpersulfat mit und ohne Zusatz von Eisensalz, ferner Bleisuperoxyd und Phosphorsäure, das Baeyer mit Erfolg zur Darstellung des Doppelaldehyds der Korksäure verwendet hatte³⁾, und endlich Mangansulfat. Manganosalze hatte Bertrand⁴⁾ als den wirksamen Bestandtheil der von ihm isolirten Oxydasen beobachtet und ihre Sauerstoff übertragende Wirkung am Hydrochinon, Pyrogallol und einigen anderen Verbindungen studirt. In dem vorliegenden Falle waren aber selbst nach 8-tägigem Durchleiten von Luft durch die mangansalzhaltige, auf 60° erwärmte Lösung nicht mehr, als Spuren eines Osazon bildenden Zuckers entstanden, während die an-

¹⁾ In der Anwendung der Zeichen *d*, *l*, *r* und *ld* folge ich Landolt: »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, S. 2.

²⁾ Diese Berichte 31, 1573.

³⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 30, 1962.

⁴⁾ Bertrand, Compt. rend. 124, 1355.

dem Oxydationsmittel alle die *d*-Gluconsäure zu *d*-Arabinose oxydirten, die ich theils als solche, theils als Osazon abschied; aber weder die Ausbeute, noch die Bequemlichkeit der Handhabung dieser Methoden erreichte diejenige der obengenannten.

Die *d*-Arabinose hat Wohl¹⁾ bereits durch Abbau des Glucoseoxims gewonnen und mit *l*-Arabinose zu inactiver Arabinose vereint; aus Mangel an Material konnte er jedoch die Frage nicht entscheiden, ob seine inactive Verbindung wirklich die racemische Form oder lediglich ein inactives Gemenge darstelle. Ich untersuchte und verglich deshalb die drei Isomeren, sowie deren wichtigste Derivate, nämlich die Arabite, Arabonsäuren und Trioxyglutarsäuren.

Dabei stellte sich, wie zu erwarten war, völlig gleiche physikalische Beschaffenheit der *d*-Derivate mit den besonders von Scheibler²⁾, Kiliani³⁾ und E. Fischer⁴⁾ eingehend untersuchten *l*-Derivaten heraus. Von den dargestellten *dl*-Verbindungen besitzen die *dl*-Arabinose, der *dl*-Arabit, das *dl*-Arabonsäurelacton und die *dl*-Trioxyglutarsäure höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit, als die entsprechenden activen Formen und sind daher als racemische Verbindungen zu betrachten⁵⁾; dem *dl*-arabonsauren Calcium aber kommt eine beträchtlich grössere Löslichkeit zu, als jedem seiner activen Componenten allein, und es ist auf Grund einer vergleichenden Bestimmung des letzteren lediglich als inactives Gemenge aufzufassen. Dem entspricht auch die Thatsache, dass der Krystallwassergehalt des *d-l*-Salzes derselbe ist, wie derjenige der activen Isomeren⁶⁾.

Molekulargewichtsbestimmungen, durch Gefrierpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung an *r*-Arabinose, *r*-Arabit und *r*-Trioxyglutarsäure in wässriger Lösung ausgeführt, ergaben auf die einfachen Moleküle der activen Formen stimmende Zahlen, trotzdem die *r*-Arabinose schon bei 0° sich als solche aus ihrer Lösung ausscheidet und bei dieser Temperatur die ihr den activen Arabinosen gegenüber zukommende Löslichkeit besitzt. In Lösung scheinen also, auch bei Temperaturen, wo die besprochenen racemischen Verbindungen beständig sind, lediglich Gemenge der beiden activen Formen anzunehmen zu sein.

Zu demselben Schluss kam Raoult⁷⁾ durch eine kryoskopische Untersuchung der *r*-Traubensäure, während Ostwald⁸⁾ und

¹⁾ Wohl, diese Berichte 26, 740.

²⁾ Scheibler, diese Berichte 6, 612. Z. 23, 288.

³⁾ Kiliani, diese Berichte 19, 3029; 20, 282, 339, 1233; 21, 3006.

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 538, 4216 u. 1842.

⁵⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 3225.

⁶⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 3225.

⁷⁾ Raoult Journ. f. prakt. Chem. 1, 186.

⁸⁾ W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 32, 340. Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 370.

P. Walden¹⁾ dies durch ihre Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens an einer grösseren Anzahl inactiver Verbindungen bestätigt fanden. Die *r*-Trioxylglutarsäure scheint sich aber in letztgenannter Hinsicht anders zu verhalten, als jene Verbindungen, denn einer Bestimmung des elektrischen Leitvermögens zu Folge, die Herr Dr. W. Roth auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, weist diese eine nur halb so grosse Affinitätsconstante an, wie die *l*-Trioxylglutarsäure, trotzdem eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktsniedrigung einen auf die einfache Formel hinweisenden Werth ergab.

Die Uebereinstimmung der Resultate dieser vergleichenden Untersuchung der Arabinosen und ihrer Derivate mit den von der Theorie vorhergesehenen ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der von E. Fischer²⁾ entwickelten Anschauungen von der Configuration der einzelnen Zucker.

Verschiedene Forscher und insbesondere die HHrn. Cross, Bevan und Smith³⁾ haben bei der Oxydation von Kohlenhydraten das Auftreten von Furfuröl liefernden Substanzen beobachtet und der Gedanke lag nahe, dass diese von gebildeten Pentosen herrühren, und dass sich die Arabinose ebenso wie aus gluconsaurem Calcium auch direct aus Glucose gewinnen lassen müsste. Es gelang mir aber so wenig wie den genannten Forschern, unter den Oxydationsproducten der Glucose mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen *d*-Arabinose in erheblicher Menge nachzuweisen. Die Oxydation scheint den grösseren Theil des Glucosemoleküls sofort zu zertrümmern, wenn sie dieses einmal ergriffen hat.

Mit der vorliegenden Arbeit ist nun zum ersten Mal der Nachweis erbracht, dass Hexosen durch schrittweise Oxydation recht leicht in Pentosen übergeführt werden, und es ist damit von den ersteren zu den letzteren ein Weg gewiesen, dem eine gewisse Analogie im Pflanzenreich nicht fehlt. Wie freilich die in der Natur weit verbreiteten *l*-Pentosane entstehen, bleibt nach wie vor Gegenstand der Hypothese, da der beschriebene Abbau von *d*-Hexosen nur zu den in der Natur niemals nachgewiesenen *d*-Pentosen führt.

Ähnliche Oxydationsversuche habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Ollendorff auf die Galactose und den Milchzucker resp. die Galactonsäure und Lactobionsäure ausgedehnt. Es gelang uns bei der ersteren festzustellen, dass sie bei der Oxydation *d*-Lyxose giebt, die letztere lieferte uns das Osazon eines Zuckers von 11 Kohlenstoffatomen. Wir werden über diese Versuche später ausführlich berichten.

¹⁾ P. Walden, diese Berichte 29, 1692.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 1836, 2683; 27, 382, 3208.

³⁾ Proc. of the Chem. Soc. 94, 115.

d-Arabinose.

500 g gluconsaures Calcium werden in $1\frac{1}{2}$ L Wasser heiss gelöst, auf ca. 35° abgekühlt, mit der $1\frac{1}{2}$ Atom-Gew. activem Sauerstoff entsprechenden Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und 100 ccm basischer Ferriacetatlösung versetzt und bei derselben Temperatur einige Stunden digerirt. Nach ca. 6 Stunden ist die durch reichliche Kohlensäureentwicklung sich kundgebende Reaction beendet und alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Von dem ausgeschiedenen Ferrihydroxyd und Calciumacetat filtrirt man ab und dampft die leicht gelb gefärbte Lösung im Vacuum zum dicken Syrup ein. Dieser wird mit ca. 2 L 95-procentigem Alkohol tüchtig ausgeknetet, bis der Rückstand bröcklig wird; den letzteren bringt man in eine etwa 2 L haltende Flasche und schüttelt ihn mit 1 kg Bleischrot und 1 L Alkohol von 90 pCt. ca. 12 Stunden. Die ungelöst bleibenden Calciumsalze werden dadurch auf's Feinste zerrieben und geben auch die letzten Reste Arabinose an den Alkohol ab. Diesen filtrirt man ab und vereinigt ihn mit den früheren Auszügen, die alle zusammen mit Thierkohle zum Sieden erhitzt, unter Umschütteln abgekühlt, dann filtrirt und auf etwa $\frac{1}{4}$ L eingeeengt werden. Diese Lösung liefert durch einige Krystalle *d*-Arabinose angeregt, sofort $73\frac{7}{85}$ g ziemlich reine *d*-Arabinose. Die von der Arabinoselösung getrennten Calciumsalze enthalten noch ziemlich viel unverändertes gluconsaures Calcium. Sie werden deshalb nochmals mit $\frac{1}{4}$ der erst angewandten Menge Wasserstoffsuperoxydlösung und der entsprechenden Menge Eisensalz in der oben beschriebenen Weise auf *d*-Arabinose verarbeitet. Dabei erhält man weitere 20 g *d*-Arabinose. Es empfiehlt sich nicht, von Anfang an grössere Mengen Wasserstoffsuperoxydlösung zu verwenden, da zwar die scheinbare, durch das Reduktionsvermögen angezeigte Ausbeute dadurch erhöht, die wirkliche Ausbeute an *d*-Arabinose aber ihrer Qualität und ihrer Quantität nach hinter der des beschriebenen Verfahrens zurückbleibt.

Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Eindampfen derselben im Vacuum, Auslaugen des Rückstandes mit 95-procentigem Alkohol und Zusatz von $\frac{1}{4}$ des Volums Aether zum alkoholischen Auszug neue Quantitäten *d*-Arabinose gewinnen (ca. 10 g). Nur hat man zu beachten, dass man nach Zusatz des Aethers die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle sofort klärt, da andernfalls der Zucker durch die zuerst ausfallenden Calciumsalze stark verunreinigt wird. So erhält man im Ganzen ca. 110 g ziemlich reine *d*-Arabinose, die nur geringe Mengen aschehaltiger Substanz einschliesst. Um auch den Rest dieser letzteren zu entfernen, genügt einmaliges Umkrystallisiren aus $\frac{1}{2}$ Theil Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Die so gereinigte *d*-Arabinose, die schon von Wohl¹⁾ beschrieben wurde, schmilzt, aufs Sorgfältigste im Exsiccator getrocknet, bei 152° (corr. 154°). Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vacuum bei ca. 70° oder Trocknen der einmal aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirten Substanz bei 105° erhöht den Schmelzpunkt auf 156–157° (corr. 158.5–159.5°) und diesen Schmelzpunkt fand ich constant sowohl für die reine *d*-, als auch die reine *l*-Arabinose.

Ein noch aschehaltiges, aus Alkohol umkrystallisirtes Präparat zeigte den Schmp. 159–160° (corr. 161.5–162.5°). Scheibler²⁾, Lippmann³⁾ und Conrad und Guthzeit⁴⁾ fanden den Schmelzpunkt der *l*-Arabinose uncorrigirt zu 160°, Ost⁵⁾ zu 150° und Wohl⁶⁾ den der *d*-Arabinose gleichfalls zu 160°.

0.3197 g Stbst.: 0.4674 g CO₂, 0.1927 g H₂O.

C₅H₁₀O₅. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.86, » 6.70.

Zum weiteren Vergleich meines Präparates mit dem von Wohl beschriebenen bestimmte ich das Drehungsvermögen gegen polarisirtes Licht. Die *d*-Arabinose zeigt Multirotation. ihren Endwerth fand ich nach einer Stunde in ziemlicher Uebereinstimmung mit Wohl zu

$$[\alpha]_D^{20} = -105.1$$

$$(c = 9.4253, \quad d = 1.0376, \quad \alpha_D^{20} = -10.28^{\circ}).$$

Die *d*-Arabinose wird durch ammoniakalischen Bleiessig aus ihrer wässrigen Lösung gefällt; ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass ich durch Zersetzen dieses Niederschlages mit Schwefelwasserstoff, nach Entfernung der Essigsäure durch Ausäthern und Eindampfen der Lösung im Vacuum die ersten Krystalle von *d*-Arabinose erhielt.

r-Arabinose.

Wie Wohl⁶⁾ stellte ich sie her durch Lösen gleicher Mengen *d*- und *l*-Arabinose in heissem Alkohol und erhielt sie beim Abkühlen in farblosen, harten Prismen, die denen der activen Componenten recht ähnlich, ihrer geringeren Löslichkeit zu Folge aber meist in kleineren Formen erhalten werden. Ihren Schmelzpunkt bestimmte ich zugleich mit dem der activen Isomeren und fand für die frisch umkrystallisirte Substanz 156.5° (corr. 159°) und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd 161–162° (corr. 163.5–164.5°). Er liegt also stets höher, als derjenige der unter den gleichen Bedingungen behandelten activen Formen. Dass aber hier unzweifelhaft

¹⁾ Diese Berichte 26, 720.

²⁾ Scheibler, diese Berichte 6, 612.

³⁾ Lippmann, diese Berichte 17, 2248.

⁴⁾ Conrad u. Guthzeit, diese Berichte 18, 2906.

⁵⁾ Ost, Fresen., Z. f. analyt. Chem. 29, 654.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 720.

die racemische Form und kein inactives Gemisch vorliegt — eine Frage, die Wohl offen liess — geht aus meinen Bestimmungen der Löslichkeit der drei Isomeren in Wasser und Alkohol hervor, die ich bei allen drei stets neben einander in gleich grossen Gefässen bei derselben Temperatur und mit gleich viel Substanz ausführte.

Für Wasser:

Bei 0° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 2.18 Theilen Wasser.

„ „ „ „ *d*- „ 2.19 „ „

„ „ „ „ *r*- „ 7.37 „ „

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 0° 1:3.37.

Bei 10° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 1.685 Theilen Wasser.

„ „ „ „ *d*- „ 1.696 „ „

„ „ „ „ *r*- „ 5.892 „ „

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 10° 1:3.43.

Für Alkohol (90 pCt.):

Bei 9° löst sich 1 Theil *l*-Arabinose in 238.3 Theilen Alkohol.

„ „ „ „ *d*- „ 219.1 „ „

„ „ „ „ *r*- „ 786 „ „

Also Löslichkeit von *d*:*r*-Arabinose bei 9° 1:3.46.

Eine Molekulargewichtsbestimmung der *r*-Arabinose durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung nach Beckmann ($p = 2.958$) ergab 148 (Theorie 150), desgleichen eine durch Siedepunkterhöhung in wässriger Lösung nach Landsberger 153 ($p = 10.475$).

Um auch bei einer zwischenliegenden Temperatur das Molekulargewicht zu bestimmen, versuchte ich Phenol als Lösungsmittel. Zwei Bestimmungen ergaben als Molekulargewicht 93 resp. 95; doch war die Arabinose als solche aus den Lösungen nicht zurückzugewinnen und war also durch die hohe Temperatur, die zur Lösung nöthig war, verändert worden.

Der Geschmack der drei Arabinosen in Lösung ist gleich süß, derjenige der festen Substanzen der verschiedenen Löslichkeit entsprechend verschieden.

d-Arabit.

Durch Reduction der *d*-Arabinose mit Natriumamalgam nach Kiliani¹⁾ erhält man den *d*-Arabit in recht guter Ausbeute (80—85 pCt.) Freilich nimmt die Reduction auch, wenn die Lösung beständig geschüttelt und stets schwach alkalisch gehalten wird, mehrere Tage in Anspruch. Der *d*-Arabit krystallisirt leicht von selbst in grossen, süßen, farblosen, prismatischen Krystallen, die bei 102° (corr. 103°) schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in heissem Alkohol (s. u.), reducirt er Fehling'sche Lösung

¹⁾ Kiliani, diese Berichte 20, 1233.

nicht mehr und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes in gesättigter Boraxlösung nach rechts. Ich fand für $c = 9.2597$, $d = 1.051$, $\alpha_D^{20} = 0.75^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +7.7^\circ$.

0.2200 g Sbst.: 0.3164 g CO_2 , 0.1555 g Hg.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$. Ber. C 39.47, H 7.89.

Gef. » 39.23, » 7.86.

r-Arabit

wurde durch Lösen gleicher Theile *d*- und *l*-Arabit in Wasser, Eindampfen der Lösung und Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol gewonnen. Er bildet schöne, prismatische Krystalle, die bei $104\text{--}105^\circ$ (corr. $105\text{--}106^\circ$) schmelzen. Er ist auch in gesättigter Boraxlösung völlig inactiv. Seine Löslichkeit ist eine etwas geringere, als die der activen Formen.

Es lösen sich in 90-procentigem Alkohol (specif. Gew. 0.832) bei 12° :

1 Theil *d*-Arabit in 48 Theilen Alkohol.

1 » *l*-Arabit » 46 » »

1 » *i*-Arabit » 66 » »

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunkts-erniedrigung in wässriger Lösung ergab 149 ($p = 2.9886$).

d-Arabonsäure.

Durch Oxydation der *d*-Arabinose mit Salpetersäure vom specif. Gew. 1.2 nach Kiliani¹⁾ erhält man leicht kleinere Quantitäten *d*-arabonsauren Calciums. Die Ausbeute bleibt aber ziemlich hinter derjenigen zurück, die man nach der gleichfalls von Kiliani gegebenen Vorschrift²⁾ durch Oxydation der Arabinose mit Brom erhält, wobei das *d*-arabonsaure Calcium fast quantitativ gewonnen wird.

Das *d*-arabonsaure Calcium besitzt die Formel $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ und gleicht in seinen Eigenschaften und in seinem Aussehen durchaus dem in derben, farblosen Nadeln krystallisirenden *l*-arabonsauren Calcium.

0.5961 g Sbst.: 0.1138 g H_2O , 0.0743 g Ca.

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 19.52, Ca 8.70.

Gef. » 19.08, » 8.90.

Durch Zersetzen des arabonsauren Calciums mit der berechneten Menge Oxalsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung im Vacuum erhielt ich die freie Säure als farblosen Syrup, der, einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, im Verlaufe eines Tages zu einem harten Krystallkuchen erstarrte. Dieser wurde mit trockenem Aceton gewaschen, aus Aceton umkrystallisirt und lie-

¹⁾ Kiliani, diese Berichte 21, 3006.

²⁾ Kiliani, diese Berichte 19, 3029; 20, 339.

ferte dann harte, farblose, völlig luftbeständige Nadeln des Lactons der *d*-Arabonsäure, die bei 94° sintern und bei 97–98° (98–99° corr.) schmelzen — in ziemlicher Uebereinstimmung mit dem von Fischer und Piloty¹⁾ bestimmten Schmelzpunkt des *l*-Arabonsäurelactons.

0.1919 g Subst.: 0.0980 g H₂O, 0.2849 g CO₂.

C₅H₅O₅. Ber. C 40.54, H 5.41.

Gef. » 40.49, » 5.67.

Die wässrige Lösung zeigt starke Rechtsdrehung des polarisirten Lichtes und zwar ist für $c = 10.0565$, $d = 1.0371$, $\alpha_D^{20} = +7.69^\circ$. Also:

$$[\alpha]_D^{20} = +73.73.$$

Emil Fischer u. O. Piloty²⁾ fanden für *l*-Arabonsäurelacton $[\alpha]_D^{20} = -73.9^\circ$.

Mit Phenylhydrazin 1½ Stunden am Wasserbade erhitzt, liefert das Lacton das *d*-Arabonsäurephenylhydrazid, das, dem von E. Fischer³⁾ aus *l*-Arabonsäure völlig gleichend, bei 214° unter Zersetzung schmilzt.

Das

dl-arabonsaure Calcium

stellte ich durch Vereinigung gleicher Mengen der beiden activen Calciumsalze in wässriger Lösung her. Binnen wenigen Stunden krystallisirt daraus das *dl*-arabonsaure Calcium in anscheinend den gleichen Formen wie die activen Isomeren. Es enthält, wie diese, 5 Mol. Krystallwasser.

1.065 g Subst.: 0.2066 g H₂O.

(C₅H₅O₆)₂Ca + 5H₂O. Ber. H₂O 19.52.

Gef. » 19.40.

Seine Löslichkeit in Wasser ist grösser, als diejenige seiner Componenten und diese wird durch die Gegenwart eines der activen Salze im Ueberschusse nicht beeinflusst⁴⁾.

Bei 12° löst sich 1 Thl. *d*-arabonsaures Calcium in 74.12 Thln. Wasser.

» 12°	»	» 1	» <i>d</i> -	»	»	» 34.09	»
» 12°	»	» 1	» <i>dl</i> -+ <i>l</i> -	»	»	» 34.05	»
» 40°	»	» 1	» <i>d</i> -	»	»	» 22.2	»
» 40°	»	» 1	» <i>dl</i> -	»	»	» 10.1	»

Hieraus folgt, dass das untersuchte Salz lediglich ein Gemenge von *d*- und *l*-arabonsaurem Calcium ist; denn läge hier wirkliche Racemie vor, so hätte die Löslichkeit der inactiven Verbindung

¹⁾ E. Fischer und O. Piloty, diese Berichte 24, 4216. ²⁾ ibidem.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 23, 2627.

⁴⁾ Das gelöste Salz wurde als Calciumoxyd bestimmt und auf die Formel (C₅H₉O₆)₂Ca + 5H₂O berechnet.

durch die Gegenwart der *l*-Verbindung erhöht werden müssen, was nicht der Fall war.

Das Salz liefert mit Oxalsäure zerlegt die *d/l*-Arabonsäure, deren Lösung, am Wasserbade eingedampft, das den activen Lactonen sehr ähnliche

r-Arabonsäurelacton

ergiebt. Dasselbe krystallisirt in grossen, prismatischen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aceton und schmilzt, aus letzterem umkrystallisirt, bei 114—115° (115—116° corr.). Seine Löslichkeit in Aceton ist geringer, als diejenige der activen Isomeren.

d-Trioxylglutarsäure.

Durch Oxydation der *d*-Arabinose mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Kiliani¹⁾ erhält man *d*-trioxylglutarsaures Calcium; freilich ist die Ausbeute ziemlich schlecht. Ich erhielt höchstens 30—35 pCt. des angewandten Gewichtes Arabinose an Calciumsalz. Dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften durchaus dem von Kiliani beschriebenen *l*-trioxylglutarsauren Salz. Ziegelroth als Rohproduct, erweicht es beim Kochen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen.

Durch Zersetzen des Calciumsalzes mit einem ziemlichen Ueberschuss von Oxalsäure, Ausäthern der letzteren und Eindampfen der Lösung im Vacuum erhielt ich die freie Säure, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde auf Thon gestrichen und aus reinem Aceton umkrystallisirt. Die freie Säure krystallisirt in anscheinend hexagonalen Formen, die bei 127.0° (corr. 128°) schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und heissem Aceton lösen. Eine Bestimmung des Drehungsvermögens gegen polarisirtes Licht ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = + 22.88^{\circ}$$

$$(c = 5.127, \quad d = 1.0234, \quad \alpha_D^{20} = + 1.20^{\circ}).$$

Kiliani fand für die *l*-Trioxylglutarsäure den Schmelzpunkt gleichfalls zu 127° und die Drehung zu $[\alpha]_D^{20} = -22.7^{\circ}$.

r-Trioxylglutarsäure

erhielt ich durch Vereinigung gleicher Gewichtstheile *d*- und *l*-Trioxylglutarsäure in Acetonlösung. Sie krystallisirt daraus in ziemlich denselben Formen, wie die activen Säuren, schmilzt bei 152° (corr. 154.5°) unter Zersetzung und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich in Aceton. Ihr Calciumsalz erweicht beim Erhitzen,

¹⁾ Kiliani, diese Berichte 21, 3006.

ohne sich merklich zu lösen, und ihr Kaliumsalz krystallisirt schon beim Eindampfen der mit Kaliumhydroxyd neutralisirten Lösung in schönen, anscheinend monoklinen Prismen. Dieselben wurden bei 130° getrocknet, erwiesen sich aber frei von Krystallwasser.

0.1382 g Subst.: 0.0934 K₂SO₄.

K₂(C₈H₆O₇)₂. Ber. K 30.47. Gef. K 30.30.

Die beschriebene racemische Säure zeigt mit der von E. Fischer¹⁾ beschriebenen *i*-Xylo-Trioxylglutarsäure eine auffallende Aehnlichkeit. Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit, desgleichen die Eigenschaften des Calcium- und Kalium-Salzes sind für letztere fast genau so angegeben, wie ich sie für die erstere gefunden habe. Zwar hat E. Fischer¹⁾ für das Kaliumsalz seiner Säure einen Krystallwassergehalt von 2 Mol. gefunden; werden aber die Salze beider Säuren in gleicher Weise so gewonnen, dass deren Lösung am Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft wird, so krystallisiren beide Salze wasserfrei. Dennoch war der Theorie zu Folge hier eine analoge Verschiedenheit zu erwarten, wie diejenige der Traubensäure und Mesoweinsäure, um so mehr, als der *r*-Arabitol von dem *i*-Xylitol gänzlich verschieden ist; denn während der erstere leicht und schön krystallisirt, ist der letztere nur in syrupförmigem Zustande bekannt, und es gelang mir in keiner Weise, eine Probe desselben durch Anregen mit *r*-Arabitol zum Krystallisiren zu bringen.

Dass aber wirklich verschiedene Säuren vorliegen, ergibt sich einerseits aus der Thatsache, dass ein Gemenge beider bei ca. 143° schmilzt, dass somit der Schmelzpunkt um ca. 9° gegenüber dem der einzelnen Säuren herabgedrückt wird, und andererseits aus einer vergleichenden Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Säuren. Dieselbe ergab eine deutliche, ausserhalb der Grenze der Versuchsfehler liegende Verschiedenheit der beiden Säuren. Die letztere Bestimmung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Walter Roth, der diese beiden Säuren, ebenso wie die *l*-Trioxylglutarsäure auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersuchte. Ich gebe im Folgenden eine Zusammenstellung der von ihm ermittelten Resultate:

(Siehe Zusammenstellung auf nächster Seite.)

Aus der nachstehenden Tabelle ergibt sich nun die überraschende Thatsache, dass die Affinität der *l*-Säure fast doppelt so gross ist als diejenige der *r*-Säure. Während diejenige der letzteren zwischen Aepfel- und Wein-Säure liegt, steht diejenige der activen Säure zwischen der von Salicyl- und Malon-Säure.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 1842, 4214.

Molekulares Leitvermögen¹⁾ $\left(\frac{\text{spec. Leitvermögen}}{\text{Normalität}} \right)$
bestimmt bei 25°.

	in $\frac{1}{52.53}$ normaler Lösung Disso- ciationsgrad		in $\frac{1}{105.3}$ normaler Lösung Disso- ciationsgrad		Affinitäts- constante
der <i>r</i> -Trioxylglutarsäure (Präparat Otto Ruff)	61.38	17.44 pCt.	82.92	23.56 pCt.	0.069
der <i>i</i> -Trioxylglutarsäure (Präp. Emil Fischer)	59.50	16.90 »	81.56	23.17 »	0.066
der <i>l</i> -Trioxylglutarsäure 2 Lösungen }	82.05	23.31 »	107.5	23.54 »	} 0.132
	82.35	23.40 »	107.9	30.65 »	
Mittel	82.21	23.36 pCt.	107.7	30.60 pCt.	

In der Hoffnung, für dieses eigenthümliche Verhalten der Säure eine Erklärung in der Molekulargrösse zu finden, bestimmte ich letztere durch Gefrierpunktserniedrigung in wässriger Lösung. Sie ergab den Werth 161, während der Formel $C_5H_7O_7$ 180 entspricht ($p = 1.0177$ $t = 0.180^\circ$); hiernach ist also die Säure in Lösung in ihre optischen Antipoden gespalten, während ihre Affinitätsconstante nach den Untersuchungen von Ostwald²⁾ u. A. auf das Gegentheil schliessen liesse.

78. W. Marckwald und Alb. Fhr. v. Droste-Huelshoff: Ueber die Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumbase.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das Chlorid der in der Ueberschrift genannten Base beansprucht deswegen ein hervorragendes theoretisches Interesse, weil es nach einer vor acht Jahren erschienenen Mittheilung Le Bel's³⁾ gelungen zu sein schien, dieses Salz aus der synthetisch erhaltenen Verbindung durch Pilzvegetation in optisch-activer Form zu erhalten. Es war dies der erste und noch jetzt einzige Fall einer optisch-activen Ver-

¹⁾ Das Molekulargewicht der Racemverbindung wurde gleich dem der *i*- und *l*-Säure gesetzt. Als molekulares Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung wurde 352 angenommen, wie Ostwald bei anderen, aus 20 Atomen bestehenden Säuren gefunden hat.

²⁾ Ostwald, Journ. für prakt. Chem. 32, 340.

³⁾ Compt. rend. 112, 724.