

richten. Wir haben zunächst mit dem leichter zugänglichen Methylketol begonnen, werden aber dieselben auch auf andere Indolderivate sowie auf das Indol selbst ausdehnen.

Aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, dass sowohl mit der Chloroformreaction, als auch namentlich durch Erhitzen des Methylketols mit Salzsäure auf 200° Chinolinderivate gebildet werden. Die letzte Reaction entspricht, wie man sieht, der von mir und Dennstedt¹⁾ zuerst beobachteten Verwandlung des Trimethylpyrrols in eine Pyrindinbase und der unlängst von Dennstedt und Zimmermann²⁾ an anderen, am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolen gemachten Erfahrungen.

Ich will hier noch bemerken, dass das Methylketol und, obwohl schlechter, auch das Indol alle die für das Pyrrol bekannt gewordenen Farbenreactionen in analoger Weise liefert, so z. B. mit Isatin, Phenanthrenchinon und besonders schön und leicht mit Glyoxal.

Ueber alle diese Verhältnisse soll in Bälde näher berichtet werden, allein schon aus dem bisher Mitgetheilten scheint mir hervorzugehen, dass die lange vermuthete Verwandtschaft zwischen Indol und Pyrrol thatsächlich besteht und es zu erwarten ist, dass dieselbe durch weitere Reactionen immer besser hervortreten wird.

In dieser Hinsicht dürften von dem Verhalten der Indolderivate gegen Säureanhydride interessante Ergebnisse zu erwarten sein.

Roma, Istituto Chimico, 23. November 1886.

635. Heinrich Kiliani: Ueber Arabinose.

(Eingegangen am 30. November.)

In mehreren, im Laufe des letzten Jahres erschienenen Abhandlungen³⁾ habe ich gezeigt, dass Lävulose und Dextrose sich sehr leicht mit Blausäure zu Cyanhydrinen vereinigen, welche bei geeigneter Behandlung in die gut krystallisirenden Lactone der entsprechenden Carbonsäuren verwandelt werden können; diese lieferten bei der Reduction durch concentrirte Jodwasserstoffsäure Heptolactone bezw. Heptylsäuren, aus deren anderweitig ermittelter Constitution dann be-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1341.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2189.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3066; XIX, 221, 767, 1128, 1914

stimmte Schlüsse auf die Constitution der als Ausgangsmaterial benutzten Zuckerart gezogen werden konnten. Ich habe jetzt noch mehrere andere Kohlehydrate von der Formel $C_6H_{12}O_6$ nach der gleichen Methode zu untersuchen begonnen und will in der folgenden Abhandlung über die Resultate berichten, welche bisher bei der Arabinose erhalten wurden.

Zur Darstellung dieser Zuckerart benutzt man nach dem Vorgange von Bauer¹⁾ zweckmässig Kirschgummi²⁾); die beste Ausbeute erhielt ich bei Anwendung des nachstehenden Verfahrens:

1 Theil Kirschgummi wird mit 8 Litern zweiprocentiger Schwefelsäure in einer Schale auf dem kochenden Wasserbade unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers 18 Stunden erhitzt. Hierauf neutralisirt man die Lösung durch heiss gesättigtes Barytwasser, verdampft ohne vorherige Filtration unter häufigem Umrühren auf ein kleines Volumen und vermischt den verbleibenden Rückstand in einer Flasche unter beständigem Schütteln mit dem mehrfachen Volumen 96 procentigen Alkohols. Die klar gewordene Lösung wird abgehoben, der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Syrup verdampft und dieser abermals mit Alkohol geschüttelt. Die erhaltene alkoholische Lösung concentrirt man wieder durch Destillation: sie liefert dann beim Erkalten oder eventuell bei freiwilliger Verdunstung eine starke Krystallisation. von welcher die Hauptmenge der Mutterlauge durch Abgiessen, der Rest durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol getrennt wird. Die so gewonnene Krystallmasse ist in der Regel schon rein weiss, nöthigenfalls kann sie leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus der 6—7 fachen Menge Alkohol vom spec. Gewicht 0.825 völlig gereinigt werden. Die Mutterlauge liefert nach weiterer Concentration meist noch 2 Krystallisationen; die letzte Mutterlauge, welche keine Neigung zum Krystallisiren mehr zeigt, schüttelt man nach entsprechender Verdünnung durch Wasser mit Thierkohle, filtrirt, und verdampft zum dünnen Syrup, welcher dann leicht krystallisirt und noch eine beträchtliche Quantität des Zuckers liefert.

Dass der nach diesem Verfahren dargestellte Zucker wirklich Arabinose war, ergab sich 1. aus der Bestimmung des spec. Drehungs-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 30, 379: 34, 46.

²⁾ Meine frühere Beobachtung (Diese Berichte XI, 2304), wonach arabisches Gummi vorzugsweise Galactose liefert, wurde neuerdings von Muntz (Compt. rend. 102, 624) bestätigt. Selbstverständlich ist es aber unrichtig, wenn Muntz hieraus abermals folgert, dass Arabinose und Galactose identisch seien. Die inzwischen erschienenen Arbeiten von Klason, Scheibler, Lippmann und Conrad, sowie meine eigene, oben mitgetheilte Untersuchung beweisen unzweifelhaft, dass die Arabinose als selbstständige Zuckerart betrachtet werden muss.

vermögens: ich fand $[\alpha]_D = +105.1^0$ (für $p = 0.8686$, $(p + q) = 10.2685$, $l = 1$ dm, $d = 1.0344$ war $\alpha = +9.2^0$)¹⁾; 2. aus seinem Verhalten zu Salpetersäure: es entstand keine Spur von Schleimsäure; 3. aus der Oxydation desselben mittelst Brom, wobei die von Bauer zuerst dargestellte Arabonsäure erhalten wurde. Bei letzterem ursprünglich nur zum Zwecke der Identitätsbestimmung angestellten Versuche machte ich jedoch einige Beobachtungen, welche mich zu einem genaueren Studium der Arabonsäure veranlassten, worüber hier zunächst Bericht erstattet werden soll.

Darstellung und Zusammensetzung der Arabonsäure.

20 g des Zuckers wurden in 100 g Wasser gelöst und dazu 40 g Brom gegeben. Bei fleissigem Umschütteln war das flüssige Brom unter fühlbarer Wärmeentwicklung schon nach einer Stunde verschwunden. Das gelöste Brom wurde hierauf durch Erwärmen und die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt, die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde mit kohlensaurem Kalk gekocht und schliesslich durch Eindampfen concentrirt. Die erkaltete, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit schied innerhalb 12 Stunden eine reichliche Menge von Krystallwarzen, bestehend aus seidenglänzenden Nadeln bezw. kleine Prismen ab. Die Analyse des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten lufttrockenen Salzes ergab 8.7 pCt. Calcium und 18.9 pCt. Krystallwasser, während Bauer in seinem arabonsauren Kalk 8.8 pCt. Calcium und 19.1 pCt. Wasser fand. Ueber die Identität des von mir dargestellten Salzes mit dem Präparate Bauer's kann sonach kein Zweifel bestehen und der von mir verarbeitete Zucker muss Arabinose gewesen sein. Da aber die angeführten Zahlen sehr schlecht harmoniren mit der Formel $(C_6 H_9 O_6)_2 Ca + 6 H_2 O$, welche nach Bauer jenem Salze zukommen soll, hielt ich es für angezeigt, eine vollständige Analyse der Verbindung durchzuführen, zumal da a priori gegen die Richtigkeit der Bauer'schen Arabonsäureformel dieselben Gründe geltend gemacht werden können, welche mich früher²⁾ zu einer Revision der älteren Galactonsäureformel bewogen. Ich erhielt folgende Resultate bei der Analyse des lufttrockenen Salzes:

I. 0.4714 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 100^0 0.876 g Wasser.

II. 0.5004 g verloren innerhalb 2 Stunden bei 100^0 unter sehr schwacher Gelbfärbung 0.0945 g Wasser.

III. 0.2396 g lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kaliumbichromat 0.2309 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.

¹⁾ Scheibler (Diese Berichte XVII, 1731) fand $[\alpha]_D = 104,4^0$.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1551.

IV. 0.2882 g lieferten 0.2787 g Kohlensäure und 0.1638 g Wasser.

V. 0.3127 g hinterliessen beim Glühen¹⁾ 0.0384 g Calciumoxyd.

Berechnet man aus diesen Zahlen zunächst das Verhältniss von Kohlenstoff zu Calcium, so ergibt sich, dass in dem Salze auf 1 Atom Calcium nicht 12, sondern 10 Atome Kohlenstoff treffen; hieraus folgt weiter, dass das Molekül der Arabonsäure nur 5 Kohlenstoffatome enthält, und in der That entsprechen die von mir gefundenen Zahlen wie auch die Daten Bauer's (letztere allerdings mit Ausnahme des Kohlenstoffs) am besten der Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für $(C_5H_9O_6)_2Ca + 6H_2O$					Ber. für $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$	
C	28.6					26.09	
H	5.9					6.09	
Ca	7.9					8.69	
H ₂ O	21.5					19.56	
	Gefunden von Kiliani:					Gefunden von Bauer:	
	I.	II.	III.	IV.	V.		
C	—	—	26.25	26.37	—	28.2	pCt.
H	—	—	6.26	6.31	—	—	»
Ca	—	—	—	—	8.6	8.7 u. 8.82	pCt.
H ₂ O	18.58	18.88 ²⁾	—	—	—	19.1	pCt.

Demnach müsste die Arabonsäure eine Tetroxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_6$, sein, zu welcher Formel aber die von Bauer mitgetheilten Analysen der freien Säure absolut nicht passen. Ich glaube jedoch nicht fehl zu greifen, wenn ich annehme, dass die von ihm analysirten Krystalle nicht die freie Säure, sondern deren Lacton repräsentirten. Dieses müsste die Formel $C_5H_8O_5$ besitzen, und hiermit stimmen Bauer's Analysen ebensogut überein, wie mit der von ihm aufgestellten Formel $C_6H_{10}O_6$:

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_{10}O_6$	für $C_5H_8O_5$	
C	40.45	40.54	40.06 u. 40.15 pCt.
H	5.61	5.40	5.99 u. 5.89 »

Leider konnte ich bisher den Syrup, welchen man beim Eindampfen einer Arabonsäurelösung erhält, nicht zum Krystallisiren bringen, also auch nicht untersuchen, ob die Krystalle die Eigenschaften eines Lactons besitzen. Dagegen fand ich in der Analyse

¹⁾ Das Salz bläht sich beim directen Erhitzen ausserordentlich stark auf; deshalb wurde es vorher durch Oxalsäure zersetzt. S. diese Berichte XIX, 229.

²⁾ Dass bei Salzen derartiger Säuren die letzten Reste des Krystallwassers nur schwer völlig entfernt werden können ohne gleichzeitige partielle Zersetzung des Salzes, ist eine bekannte Thatsache.

des Baryumsalzes eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von mir gegebenen Arabonsäureformel. Kocht man die Lösung der Arabonsäure ca. eine Viertelstunde mit kohlen-saurem Baryum und verdampft dann zum Syrup, so erstarrt dieser beim Erkalten sofort zu einer strahligen Krystallmasse. Reiner erhält man das Salz, wenn dessen concentrirte wässrige Lösung tropfenweise mit Alkohol vermischt wird, bis gerade eine ganz schwache bleibende Trübung entsteht. Eine solche Lösung verwandelt sich nach kurzem Stehen, ganz besonders leicht beim Reiben der Gefäßwand in einen Krystallbrei, welcher nach der mikroskopischen Untersuchung aus farblosen, länglichen, vielfach mit einander verwachsenen Tafeln besteht. Das luft-trockene Salz verliert bei 100° kein Wasser.

0.1849 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten 0.0777 kohlen-saures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
	für $(C_6H_9O_6)_2Ba$	für $(C_5H_9O_6)_2Ba$	
Ba	27.90	29.33	29.15 pCt.

Auf Grund dieser Resultate muss man wohl annehmen, dass die Arabonsäure keine Tetroxycapronsäure, sondern eine Tetroxyvaleriansäure ist. Erweist sich diese Auffassung als richtig, was die im Gange befindlichen Reductionsversuche jedenfalls sicher stellen werden, so darf man man daraus sofort folgern, dass die Arabinose ein α -Keton ist, dessen Molekül durch das Brom quantitativ gespalten wird unter Bildung von Arabonsäure einerseits und Kohlensäure oder Ameisensäure andererseits. Die Entstehung der letzteren Säure bei jenem Oxydationsprocesse habe ich übrigens schon experimentell nachgewiesen.

Einwirkung von Blausäure auf Arabinose.

1 Theil Arabinose wurde mit 1 Theil Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt, bis eine völlig klare Lösung entstanden war. Diese vermischte ich nach dem Erkalten mit der äquivalenten Menge einer 60—70 procentigen Blausäure und liess den die Mischung enthaltenden, luftdicht verschlossenen Kolben in einem Gefässe mit Wasser bei Zimmertemperatur stehen. Nach ca. 8 Tagen färbte sich die Lösung gelb, und bald darauf begann die Abscheidung eines weissen Krystallmehls. Als nach einigen Stunden eine Zunahme dieser Krystallisation nicht mehr zu bemerken war, verdünnte ich mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und trennte die Krystalle von der Lösung durch Absaugen und Aufstreichen auf Thonplatten.

a) Krystalle. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskope als sehr feine Nadelchen; sie sind unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich dagegen in war-

mem Wasser; beim Kochen derselben mit Wasser entwickelt sich Ammoniak. Von kalter verdünnter Salzsäure wird die Substanz kaum mehr gelöst als von Wasser, reichlich dagegen von heisser Salzsäure; eine solche Lösung giebt mit Platinchlorid einen starken Niederschlag von Platinsalmiak. Aetzende Alkalien entwickeln in der Kälte nur Spuren, beim Erwärmen aber grosse Mengen von Ammoniak; Fehling's Lösung wird durch die Substanz nicht reducirt. Die angeführten Eigenschaften, sowie die nachstehende Analyse des einmal aus warmem Wasser umkrystallisirten Körpers charakterisiren denselben als das Amid der Arabinosecarbonsäure:

0.2945 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten 0.3996 g Kohlensäure und 0.1827 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{15}O_7 N$	Gefunden
C	37.33	37.00 pCt.
H	6.66	6.89 »

Erhitzt man das Amid im Capillarröhrchen, so beginnt es sich bei ca. 130° gelb zu färben und bei 160° erfolgt völlige Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung.

Behufs Ueberführung des Amids in die entsprechende Carbonsäure löste ich dasselbe in der äquivalenten Menge heissen Barytwassers, verdampfte bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und fällt endlich das Baryum genau durch Schwefelsäure aus. Hierbei muss man zum Schlusse einige Tropfen Salzsäure zusetzen, um ein klares Filtrat zu erhalten, welches nach entsprechender Concentration sehr leicht zu einer fasnigen Krystallmasse erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer lösliche Substanz in Form von farblosen, stark glänzenden Nadeln oder sehr dünnen Prismen, welche neutrale Reaction zeigen und die Formel $C_7H_{12}O_7$ besitzen, also das Lacton der Arabinosecarbonsäure repräsentiren.

0.2323 g des über Schwefelsäure getrockneten Lactons lieferten 0.3439 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.41 pCt.
H	5.77	5.60 »

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen erweicht das Lacton allmählich zwischen 145 und 150° ; bei der Bestimmung des Drehungsvermögens fand ich $[\alpha]_D = -54.8^{\circ}$ (für $p=0.9434$, $(p=q) = 10.2759$, $d=1.0329$, $l=1$ dm war $\alpha = -5.2^{\circ}$). Auf Grund dieser beiden Eigenschaften könnte nun die Identität der neuen Verbindung mit dem Lacton der Dextrosecarbonsäure vermuthet werden, da das letztere zwischen 145 und 148° erweicht und das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -55.3^{\circ}$ zeigt. Die beiden Körper sind aber keineswegs identisch; denn während man das Lacton der Dextrosecarbonsäure ohne jede

Schwierigkeit in grossen, derben Krystallen erhalten kann, gelang es bei dem Lacton der Arabinosecarbonsäure nur mit Mühe, Krystalle zu gewinnen, welche wenigstens eine theilweise krystallographische Messung gestatteten. Ich verdanke Herrn Prof. Haushofer in dieser Beziehung nachstehende Mittheilung:

»Das Lacton der Arabinosecarbonsäure erscheint in sehr kleinen Prismen, welche dem rhombischen System angehören und durch einen Prismenwinkel von $76^{\circ} 46'$ charakterisirt sind. Dazu findet sich stets ein verticales Flächenpaar, welches den spitzen Prismenwinkel abstumpft und mit den anliegenden Prismenflächen Winkel von $128^{\circ} 23'$ bildet. Die Enden sind so unvollkommen ausgebildet, dass Messungen nicht vorgenommen werden konnten; doch scheint vorherrschend ein Doma der brachydiagonalen Reihe aufzutreten, dessen Winkel an der Polkante etwa $141^{\circ} 30'$ misst.«

Ausserdem habe ich bereits festgestellt, dass die Arabinosecarbonsäure bei der Reduction durch Jodwasserstoff in nahezu quantitativer Ausbeute ein Lacton, aber keine normale Heptylsäure liefert, durch welche Thatsache die Verschiedenheit der beiden Carbonsäuren völlig ausser Zweifel gestellt wird.

Durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen mit Metallcarbonaten wird das Lacton der Arabinosecarbonsäure vollständig in das entsprechende Salz verwandelt. Untersucht wurden bisher das Kalk- und Barytsalz; beide sind amorph, die concentrirte Lösung des Kalksalzes gelatinirt leicht.

0.3267 g des bei 100° getrockneten Kalksalzes lieferten 0.0368 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$	Gefunden
CaO 11.43	11.26 pCt

b) Lösung. Die von dem Amid der Arabinosecarbonsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält in der Hauptsache das Ammonsalz dieser Säure. Dieselbe wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingedampft, wobei sie sich roth färbte. Nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure brachte ich die Lösung zur Syrupconsistenz und fügte eine Spur des aus dem Amid gewonnenen krystallisirten Lactons hinzu. In kurzer Zeit bildete sich eine reichliche Krystallisation, welche durch Absaugen und Auswaschen mittelst tropfenweisen Zusatzes von Alkohol sofort weiss erhalten wurde. Die Krystalle erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit dem oben beschriebenen Lacton der Arabinosecarbonsäure. Bei späteren Darstellungen dieses Körpers wurde dann die Trennung des Amides von der Lösung als überflüssig ganz unterlassen, das Reactionsgemisch vielmehr einfach direct durch Barytwasser zersetzt u. s. w.

Mit der Untersuchung der Reductionsproducte der Arabonsäure wie auch der Arabinosocarbonsäure bin ich eben beschäftigt und hoffe, dass die Eigenschaften der dabei zu erwartenden Valeriansäure bezw. Heptylsäure sicheren Aufschluss über die Constitution der Arabinose geben werden.

München, den 27. November 1886.

636. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Oxydation der Pyrensäure entsteht — wie wir vor kurzem¹⁾ mitgetheilt haben — eine Säure $C_{14}H_8O_8$, welche durch Bestimmung der Basicität und durch das Verhalten gegen glühendes Calciumhydrat als Tetracarbonsäure des Naphtalins erkannt wurde.

Bei Oxydation grösserer Substanzmengen gelang es uns, neben dieser ein zweites Oxydationsproduct aufzufinden, welches die Säure in so minimalen Quantitäten begleitet, dass wir unsere Untersuchung auf wenige qualitative Reactionen beschränken mussten. Es stellt lange, orangerothe glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 191° dar, welche bereits gegen 200° sublimiren und dadurch von der Naphtalintetracarbonsäure trennbar sind. Löslichkeitsverhältnisse, Farbe, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, ferner die stark ausgesprochene Acidität — der Körper vermag die Carbonate der alkalischen Erden zu zersetzen — alle diese Eigenschaften stimmen so genau mit denjenigen des α -Oxy-naphtochinons überein, dass wir anfangs geneigt waren, beide Substanzen für identisch zu halten, bis uns ein directer Vergleich²⁾ vom Gegenheil überzeugte. Näheres über die Natur dieses Oxydationsproducts festzustellen, war bei den Spuren, über die wir verfügten, leider nicht möglich.

Die Frage nach der Constitution des Pyrens ist auf's innigste verknüpft mit derjenigen nach der Gruppierung der vier Carboxylgruppen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1995.

²⁾ Hrn. Prof. Liebermann bin ich für Uebersendung einer Probe von α -Oxy-naphtochinon zu wärmsten Dank verpflichtet. Bamberger.