

verseift, welche nach Zusatz von Wasser aus der hierauf wieder zum Kochen erhitzten Lösung durch Essigsäure krystallinisch ausgefällt wird.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_6$	Gefunden
C	60.8	60.8 pCt.
H	4.3	3.8 »

Die Säure sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in allen einfachen Lösungsmitteln. Aus der Lösung in warmer Kalilauge scheiden sich beim Erkalten kleine farblose Krystalle des Dikaliumsalzes, $C_{14}H_{10}K_2O_6 + 2H_2O$, aus.

	Berechnet	Gefunden
K	20.1	20.6 pCt.
H_2O	9.3	9.8 »

Bei 125° entweicht das Krystallwasser unter Zurücklassung des Salzes, $C_{14}H_{10}K_2O_6$.

	Berechnet	Gefunden	
C	47.7	47.4	47.7 pCt.
H	2.8	3.2	2.7 »

554. H. Kiliani: Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 19. October.)

Die Resultate meiner früheren Arbeiten über die Zusammensetzung und Constitution der Arabinose¹⁾ berechtigten zu der Erwartung, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salpetersäure in eine normale Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, verwandelt werden würde, in analoger Weise wie die Dextrose durch dasselbe Reagens in Zuckersäure übergeführt wird. Die nähere Charakterisirung jenes Oxydationsproductes schien aber besonders wünschenswerth wegen der möglichen Identität desselben mit der von Dessaignes dargestellten Aposorbinsäure²⁾. Ich habe deshalb die Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und hierbei Folgendes beobachtet:

Digerirt man 1 Theil Arabinose mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 im Wasserbade bei 35° , so beginnt nach

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3029. XX, 345.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Splbd. 2, 242.

ca. $\frac{1}{2}$ Stunde eine lebhaft Oxydation, welche etwa 6 Stunden andauert. Verdünnt man hierauf, kocht mit einem Ueberschusse von kohlenurem Kalk, filtrirt und concentrirt, so bildet sich beim Erkalten entweder von selbst oder jedenfalls nach Beimischung von wenig Alkohol eine reichliche Krystallisation von arabonsaurem Calcium. Die Analyse des einmal umkrystallisirten Salzes ergab nachstehende Zahlen:

- I. 0.2479 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0.0474 g Wasser.
 II. 0.2128 g lieferten 0.0265 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_5H_9O_6)_2 Ca \cdot 5 H_2O$	Gefunden
H_2O 19.65	19.12 pCt.
CaO 12.22	12.45 »

Aus der Mutterlauge kann man durch erneutes Eindampfen und Fällen mittelst Alkohol noch eine weitere Quantität des nämlichen Salzes gewinnen; das obige Verfahren repräsentirt also eine neue, der älteren gegenüber bedeutend bequemere Darstellungsmethode der Arabonsäure.

Will man dagegen zu der eingangs erwähnten Trihydroxyglutar-säure gelangen, so nimmt man auf 1 Theil Arabinose $2\frac{1}{2}$ Theile Salpetersäure (1.2), digerirt zunächst wie oben bei 35° , verdampft aber schliesslich nach beendigter Gasentwicklung auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäure bezw. ihrer Zersetzungs-producte, löst den verbleibenden farblosen oder höchstens schwach gelb gefärbten Syrup in 25 Theilen Wasser, kocht mit Calciumcarbonat und filtrirt siedend heiss. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten sofort ein schwer lösliches, ziegelroth gefärbtes Kalksalz ab; dasselbe wird nach einigen Stunden durch Filtration (ohne Auswaschen) und Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge möglichst getrennt; letztere dampft man ein, bis sich wieder eine Haut des nämlichen Salzes bildet, verfährt dann wie oben und gewinnt so nach und nach ca. 40—45 pCt. vom Gewichte der angewandten Arabinose in Form des besprochenen Kalksalzes. Dieses besitzt in seinem Aussehen wie in seinem Verhalten zu Wasser die grösste Aehnlichkeit mit rohem zuckersaurem Kalk; ebenso wie dieser erweicht es beim Erhitzen mit Wasser, ohne sich in bedeutender Menge zu lösen; aus der Lösung in Salzsäure wird es zwar durch Ammoniak wie auch durch essig-saures Natrium wieder gefällt, allein der so gebildete Niederschlag ist nicht wesentlich reiner als das ursprüngliche Product. Sehr gut krystallisirt dagegen das leicht lösliche neutrale Kaliumsalz, welches man aus jenem direct durch Behandlung mit der äquivalenten Menge Calciumcarbonat darstellen kann. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt bildet es ziemlich grosse, farblose, monokline Tafeln oder

Prismen, über deren Formen Hr. Prof. Haushofer später in der Zeitschrift für Krystallographie berichten wird. Es enthält kein Krystallwasser, sein Metallgehalt entspricht demjenigen eines neutralen trihydroxyglutarsanren Kaliums:

0.3158 g lieferten 0.1807 g Chlorkalium.

	Ber. für $C_5H_8O_7K_2$	Gefunden
K	30.48	30.24 pCt.

Das Salz wird durch Versetzen oder Eindampfen seiner Lösung mit Essigsäure nicht in ein saures Salz verwandelt, es scheidet sich vielmehr in gleicher Form und mit gleichem Kaliumgehalte wieder ab. (Gefunden 30.42 pCt. Kalium.)

Seine wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Chlorbaryum und Chlorcalcium; essigsäures Blei giebt einen starken, amorphen Niederschlag; durch Silbernitrat erhält man im ersten Moment einen käsigen Niederschlag, der aber rasch körnig krystallinisch wird und sich durch kaltes Wasser scheinbar leicht auswaschen lässt. Als ich aber die in Wasser suspendirte Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzte, erhielt ich eine Säure, welche noch ziemlich viel Asche hinterliess. Ich zerlegte deshalb behufs Darstellung der reinen Trihydroxyglutarsäure das rohe Kalksalz direct durch Oxalsäure und liess die syrupöse Lösung der freien Säure einige Tage über Schwefelsäure stehen, wobei sie sich (insbesondere nach fleissigem Umrühren) in einen Krystallbrei verwandelte. Letzterer wurde auf Thon gestrichen und die zurückbleibende fast weisse Masse noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure wird so in weissen, sehr kleinen Wäzchen (aus mikroskopischen Blättchen bestehend) gewonnen; sie schmilzt bei 127° und stimmt in dieser Beziehung nicht überein mit der Aposorbinsäure, welche nach Dessaignes bei 110° schmelzen soll. Ihre Lösung reducirt Fehling's Mischung nicht, und in dieser Thatsache erblicke ich ebenso wie früher betreffs des Dulcits¹⁾ ein Argument gegen die Annahme, dass im Molekül der Arabinose und ihrer Derivate zwei Hydroxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden seien, so lange nicht anderweitige exacte Beweise für die Richtigkeit einer solchen Auffassung beigebracht werden.²⁾

Die in vorher beschriebener Weise erhaltenen Krystalle haben die Zusammensetzung $C_5H_8O_7$:

0.1832 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.2271 g Kohlensäure und 0.0779 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_8O_7$	Gefunden
C	33.33	32.89 pCt.
H	4.44	4.56 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1424.

²⁾ Vergl. Maquenne, Bull. soc. chim. 48, 721 und Revue scient. 1888, II, 98.

Hieraus sowie aus der durch Titration ermittelten Menge Alkali, welche ein Molekül der Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu binden vermag, ergibt sich, dass keine Lactonsäure vorliegt.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche neutrale Ammonsalz der normalen Trihydroxyglutarsäure krystallisirt in feinen Nadeln. Das saure Kali- sowie das neutrale Natronsalz konnten bisher nicht in krystallisirte Form gebracht werden.

Die Flüssigkeit, welche von dem zuletzt ausgeschiedenen rohen trihydroxyglutarsauren Kalk abfiltrirt worden war, lieferte unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nur mehr amorphe Kalksalze, obwohl sie eine ziemliche Menge von arabonsaurem Kalk enthielt. Die Gegenwart des letzteren konnte ich leicht constatiren durch Umwandlung des Kalksalzes in das neutrale Kalisalz, welches leicht in mikroskopischen, aber scharf ausgebildeten Tafeln krystallisirte. In diesem Salze wurden gefunden 18.82 pCt. Kalium, während sich für arabonsaures Kali 19.11 pCt. berechnen. Die Krystallisation des Kalksalzes musste also durch irgend eine Beimengung verhindert worden sein.

Die Untersuchung der Aposorbinsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Scheibler in Angriff genommen.

München, den 17. October 1888.

555. C. Schall und G. Dralle: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 19. October.)

I. Weiteres über die Methylierung.

Die Bereitung des Tetramethyläthers in etwas grösserem Maassstabe ist zweckmässig so anzustellen. Es werden 100 g Brasilin in 98procentigem Alkohol warm gelöst, in eine Syphonflasche gefüllt und die berechnete Menge Natriummetall 30.26 g, ebenfalls in absolutem Weingeist, hinzugefügt, worauf sofort eine reichliche Abscheidung von Natriumbrasilin, beziehentlich Brasileïn in blassrothen Massen stattfindet. Es soll nun anstatt der berechneten Menge von 186.84 g Jodmethyl ein kleiner Ueberschuss desselben, 20 g vorhanden sein, nach der Zugabe sofort gehörig durchzuschütteln. Die Mischung wird 40—50 Stunden einer Temperatur von 60—70° C. ausgesetzt und ist die Beendigung der Reaction durch den Farbenumschlag der zuvor kirschroth gefärbten Flüssigkeit in's feurig-lichtbraune angedeutet, sowie durch das völlige Verschwinden von Natriumbrasilin. Nach