

153. M. Ballo: Ueber Reduction der Weinsäure.

(Vorgetragen in der ungar. Akademie d. Wissensch. am 18. März 1889.)

[Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Pflanzenchemie trachtete bisher auf analytischem Wege die Vorgänge im pflanzlichen Organismus aufzuklären. Allein diese Methode vermochte nur über die Producte beendeter Prozesse Aufschlüsse zu geben, nicht aber über den Verlauf der Prozesse selbst. Letztere Aufgabe fällt der synthetischen Pflanzenchemie zu, deren Aufgabe es ist, ausserhalb des lebenden Organismus die Producte desselben künstlich darzustellen. Beide Richtungen der Forschung, die analytische sowohl als die synthetische haben einander zu ergänzen, einander richtigzustellen, mit einem Worte einander in die Hände zu arbeiten.

Die synthetische Pflanzenchemie hat in der letzten Zeit derartige Fortschritte gemacht, dass an ein Zusammenfassen der errungenen Thatsachen gedacht werden kann. Das gemeinsame Ziel aller dieser Bestrebungen war die künstliche Darstellung der Dextrose, dieses Vorläufers der Stärkebildung. Dies ist auch in letzter Zeit gelungen, wie wir es aus den Arbeiten Butlerow's, O. Loew's, E. Fischer's u. A. wissen. Allein über den Verlauf der Zuckerbildung in der lebenden Pflanze selbst stehen sich gegenwärtig zwei zur allgemeineren Geltung gelangte Ansichten gegenüber.

Die eine, die Liebig'sche, behauptet, dass der Zuckerbildung die Entstehung einfacher zusammengesetzter organischer Säuren, der sogenannten Pflanzensäuren, vorangeht.

Die andere, die ich die Baejer'sche Schule nennen möchte, hält die unmittelbare Stärkebildung aus Kohlensäure, resp. dem Formalddehyd auf dem Wege der Condensation für möglich. Diese Ansicht hat in letzter Zeit vornehmlich durch Bokorny's und O. Loew's Arbeiten eine wesentliche Stütze erhalten.

Allein, abgesehen von anderweitigen Ursachen, lässt diese Ansicht schon deshalb Vieles zu wünschen übrig, weil sie die Rolle des Eisens im Chlorophyll gänzlich unerklärt lässt, während dieses Element allseitig als unentbehrlich zur Stärkebildung betrachtet wird.

Ich habe mich deshalb entschlossen, zur Ergänzung meiner früheren Ansichten (siehe diese Berichte XVIII, 1) die Wirkung dieses Körpers auf die Pflanzensäuren einem Studium zu unterwerfen. Nachdem ich in obiger Mittheilung nachgewiesen, dass aus Kohlensäure die Ameisen-, Oxal- und Weinsäure schrittweise dargestellt werden kann, ging ich sofort zur weiteren Reduction der Weinsäure über.

Da wir keine Kenntniss darüber besitzen, in welcher Form das Eisen im Chlorophyll zur Wirkung gelangt, habe ich auf gut Glück

das Ferrosulfat gewählt, in der Meinung, dass es die Weinsäure reducirend, sich zu Ferrisalz oxydiren wird. Die Wirkung war von gewünschtem Erfolg, allein auf eine ganz andere, unerwartete Art und Weise als die vorausgesetzte.

1 Theil Weinsäure und 1, selbst nur $\frac{1}{10}$ Theil krystallisirtes Ferrosulfat werden in ungefähr der gleichen Menge Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein grau-gelber Niederschlag aus. Die Flüssigkeit sammt Niederschlag wurde dann unter fortwährendem Umrühren auf dem Sandbade eingedampft, bis der Rückstand beim Abkühlen erstarrte, und alsdann wiederholt mit starkem Weingeist (0.81) extrahirt. Die weingeistige Lösung wurde wieder eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Kalkmilch neutralisirt und die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Es krystallisirt alsdann das Calciumsalz einer Säure heraus, welche ich Isoarabinsäure nenne.

Die freie Säure wurde entweder durch Fällung des Kalksalzes mit Bleizucker und Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, oder dadurch, dass im Kalksalz der Kalkgehalt genau bestimmt und das Salz mit der entsprechenden Menge Oxalsäure zersetzt wurde.

Die weitere Reinigung der Säure geschah, indem die Lösung eingedickt und dann mit Alkohol gemengt wurde: es schied sich dann der unzersetzte Theil des Salzes heraus. Abfiltrirt und eingedickt, wurde nochmals mit Alkohol und Aether gemischt und längere Zeit stehen gelassen: es schied sich nur in geringer Menge ein krystallinischer Körper raus, den ich Isoarabinsäurehydrat nenne. Hiervon abfiltrirt, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Syrup ein und liess denselben wochen- und monatelang über Schwefelsäure stehen. Ein Theil der Analysen bezieht sich auf Substanzen, die selbst ein Jahr lang im Exsiccator standen.

Die Verbrennung der Isoarabinsäure ergab folgende Zahlen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|---|-------|-------|------|-------|------|------------|
| C | 44.00 | 43.92 | 44.3 | 43.78 | 44.2 | 43.94 pCt. |
| H | 6.02 | 6.04 | 6.04 | 6.04 | 6.06 | 6.06 » |

Die Isoarabinsäure besitzt demnach die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welche Formel, 44.4 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff verlangt.

Die Isoarabinsäure stellt einen dicken, beinahe farblosen Syrup dar, welcher sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und beim Verbrennen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung nicht, lenkt aber den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, und zwar eine 13.1 procentige Lösung um

+ 5°, eine 25.1 procentige Lösung vom specifischen Gewicht 1.0824 bei 20° um 9° 40'; die Länge der Flüssigkeitssäule betrug 177.2 Millimeter und demnach das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 20^\circ$.

Das Kaliumsalz: $C_6H_9O_5 \cdot K$, durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt sehr schön und ist wasserfrei. Es enthält:

| | I. | II. | III. | Theorie |
|---|-------|-------|-------|-----------|
| K | 19.15 | 19.12 | 19.26 | 19.5 pCt. |

Das Calciumsalz: $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$, ist sehr charakteristisch. Es krystallisirt aus der syrupförmigen Lösung verhältnissmässig leicht heraus. Seine concentrirte Lösung ist ebenso klebrig, wie die Lösung von Gummi Arabicum; beide sind äusserlich von einander nicht zu unterscheiden. Diesem Umstand und der Isomerie mit Arabinsäure verdankt meine Säure ihren vorläufigen Namen.

Die Analyse des Kalksalzes bot wegen der schwierigen Verjagung des Krystallwassers Schwierigkeiten. Bei niedrigerer (100 bis 120°) Temperatur geht nur ein Theil des Wassers fort; der Rest verdampft nur in höherer Temperatur (über 140°), wobei jedoch schon ein Theil des Salzes sich zersetzt (Färbung, Zuckergeruch). Von den vielen Analysen hebe ich nur zwei hervor. In diesen zwei Fällen wurde gefunden:

| | I. | II. |
|------------------|-------|------------|
| H ₂ O | 26.1 | 28.00 pCt. |
| Ca | 7.29 | 7.62 » |
| C | 27.50 | 27.90 » |
| H | 7.12 | 6.90 » |

Demnach unter Voraussetzung, dass im Kalksalz 9 Moleküle Krystallwasser enthalten sind:

| | Im nassen Salz | | | Im trockenen Salz | | |
|----|----------------|-------|---------|-------------------|-------|------------|
| | I. | II. | Theorie | I. | II. | Theorie |
| Ca | 7.29 | 7.62 | 7.63 | 10.55 | 11.03 | 11.04 pCt. |
| C | 27.50 | 27.90 | 27.48 | 39.81 | 40.04 | 39.77 » |
| H | 7.12 | 6.90 | 6.87 | 5.16 | 5.00 | 4.97 » |

Basisch isoarabinsaurer Kalk: $(C_6H_9O_5)_2Ca \cdot CaO + 8H_2O$. Das normale Kalksalz zersetzt sich sehr leicht in ein basisches von dieser Zusammensetzung, nach der Gleichung:



Beim Trocknen des normalen Salzes sowohl, als beim anhaltenden Erhitzen seiner Lösung und selbst längerem Stehen der eingedampften Lösung oder des krystallisirten Salzes erfolgt stets die Umsetzung eines Theiles des Salzes in diesem Sinne. Ein Theil des Salzes bleibt alsdann stets ungelöst zurück, resp. scheidet sich aus der Lösung aus.

Das basische Salz ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Es enthält:

| | Gefunden | Theorie |
|------------------|----------|-----------|
| H ₂ O | 25.6 | 25.6 pCt. |
| Ca | 19.2 | 19.13 » |

Es ist ausserordentlich schwer verbrennlich und sonst dem weinsauren Kalk ähnlich. Es löst sich wie dieser in Kalilauge und fällt beim Erhitzen der Lösung aus. Es reducirt salpetersaures Silber bei Gegenwart von Ammoniak. Letztere Eigenschaft besitzt auch das normale Salz.

Bleisalze. Essigsäures Blei erzeugt in der Lösung des isoarabinsauren Kalkes sofort einen schwach gelben Niederschlag, in welchem (neben 4.7 pCt. Wasser) 48.3 pCt. Blei, berechnet auf trockene Substanz, enthalten sind. Aus der abfiltrirten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit ein rein weisser Niederschlag aus, in welchem 7.81 pCt. Wasser, und 61.0 pCt. Blei, berechnet auf trockene Substanz, gefunden wurden.

Das normale Salz $(C_6H_9O_5)_2Pb$ erfordert 39.1, das nach der Formel $(C_6H_9O_5)_2Pb \cdot PbO$ zusammengesetzte basische Salz 55.0 pCt. und das Salz $(C_6H_9O_5)_2Pb \cdot 2PbO$: 63.6 pCt. Blei.

Der sofort entstehende Niederschlag ist demnach seiner Hauptmenge nach das normale Salz; das aus dem Filtrate abgeschiedene aber besteht hauptsächlich aus dem zweiten basischen Salze.

Das Isoarabinsäurehydrat bildet sich bei der Einwirkung des Ferrosulfates auf Weinsäure neben Isoarabinsäure in geringer Menge. Ich erhielt davon soviel, um zwei Verbrennungen vornehmen zu können; dieselben ergaben:

| | I. | II. |
|---|-------|------------|
| C | 41.35 | 41.12 pCt. |
| H | 6.69 | 6.64 » |

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht demnach nahezu der Formel $C_6H_{12}O_6$, welche 40.0 pCt. Kohlenstoff und 6.6 pCt. Wasserstoff verlangt, und ist also mit Dextrose isomer. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Der geringen Menge wegen konnte ich ihn nicht näher untersuchen.

Bei der beschriebenen Reaction entstehen ausser diesen zwei Körpern noch andere. Der grangelbe Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Lösung bildete, und den ich ursprünglich für Ferrisulfat hielt, erwies sich thatsächlich als das Salz einer an Sauerstoff reichen Säure und nahezu schwefelsäurefrei. Eine vorläufige Analyse des nicht ganz reinen Salzes lieferte:

| | |
|----|-----------|
| Fe | 14.2 pCt. |
| C | 32.6 » |
| H | 3.4 » |

Von der Formulirung dieses Salzes muss vorläufig abgesehen werden; aber soviel steht fest, dass die Weinsäure unter dem Einflusse von Ferrosulfat zu mit den Kohlenhydraten isomeren Substanzen reducirt wird, unter gleichzeitiger Bildung sauerstoffreicherer organischer Verbindungen, während die Schwefelsäure des Eisensalzes in der Lösung verbleibt und dort mit Baryumchlorid nachgewiesen werden kann.

Ich begnüge mich hiermit nachgewiesen zu haben, dass das Eisen die Weinsäure sehr leicht reducirt und zwar zu Körpern, welche den Kohlenhydraten viel näher stehen, als irgend welche andere Pflanzensäure. Hierzu sind durchaus nicht grosse Mengen von Eisen nothwendig, ich konnte ohne Einfluss auf das Resultat die Eisenmenge auf $\frac{1}{10}$ der Weinsäuremenge herabsetzen und glaube, dass directes Sonnenlicht von wesentlichem Einfluss sein dürfte. Auch dürfte die Form, in welcher das Eisen zur Wirkung gelangt, maassgebend sein.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen uns die Rolle des Eisens im Chlorophyll ahnen, sie bilden deshalb eine Stütze der Liebig'schen Theorie, und da ich wiederholt in den Rohlösungen der Isoarabinsäure das Auftreten solcher Körper beobachtete, welche Kupferoxyd reducirten, beim weiteren Aufarbeiten aber wieder verschwanden, so glaube ich begründete Ursache zu haben, auszusprechen, dass durch Einwirkung gewisser Eisenverbindungen die synthetische Darstellung des Zuckers selbst aus Weinsäure oder einer anderen Pflanzensäure nicht ausgeschlossen ist.

Schliesslich sage ich Hrn. Rözsényi, der seine freie Zeit gerne opferte, um mich bei dieser Arbeit zu unterstützen, meinen freundlichsten Dank.

Budapest, den 19. März 1889.

154. C. Fahlberg und R. Barge: Ueber die *o*-Sulfobenzoëssäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren vermuthete der eine von uns (F.)¹⁾, bei der Behandlung des Benzoëssäure-Sulfinids mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 150° die freie *o*-Sulfobenzoëssäure erhalten zu haben. Da die eingehende Untersuchung dieser Substanz untergeordneten Werth hatte, wurde sie damals unterlassen. Inzwischen

¹⁾ Amerik. Chem. Journ. I, No. 6, S. 436.