

285. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Zur Kenntniss der sogenannten Isoarabinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von Hrn. C. Scheibler.)

Im Jahre 1889 erschien in diesen Berichten¹⁾ eine Abhandlung von M. Ballo unter dem Titel: »Ueber Reduction der Weinsäure.« Der Verfasser berichtet in derselben über Versuche, durch Reduction der Weinsäure mittels Eisenoxydulsulfat zu Körpern zu gelangen, welche den Kohlenhydraten angehören oder zu denselben in naher Beziehung stehen. Er ging dabei von der Vorstellung aus, dass das Eisen des Chlorophylls auf die organischen Säuren der Pflanzen eine kohlenhydratbildende Wirkung äussere und diese Wirkung möglicherweise auch durch Einwirkung einer Eisenoxydulverbindung auf eine Pflanzensäure ausserhalb des Organismus eintreten könnte.

Der Versuch geschah in folgender Art: ein Theil Weinsäure und ein, selbst $\frac{1}{10}$ Theil krystallisirtes Ferrosulfat wurden in ungefähr der gleichen Menge Wasser gelöst, zusammen auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich ein graugelber Niederschlag ausschied, dann auf dem Sandbad stark eingedampft, die erkaltete Masse mit starkem Alkohol extrahirt, der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung mit Kalkmilch neutralisirt, und hierauf das Filtrat zur Syrupconsistenz eingedampft. Es krystallisirt dann das Kalksalz einer Säure aus von der Zusammensetzung $(C_6H_9O_5)_2Ca + 9H_2O$, welches er isoarabinsäuren Kalk nennt, weil es dem arabinsäuren Kalk isomer ist und weil die concentrirte Lösung des Salzes eine klebrige Beschaffenheit zeigt. Durch Zersetzung des Calciumsalzes mit kohlen-säurem Kalium entsteht das schön krystallisirende Salz $C_6H_9O_5K$. Aus dem Calciumsalz gelangt man durch Zersetzung mittelst Oxal-säure oder Fällung mit Bleizucker und Zerlegung des Bleinieder-schlages mit Schwefelwasserstoff zur freien Isoarabinsäure $C_6H_{10}O_5$, welche nicht krystallisirt und beim Erhitzen den Geruch nach ver-branntem Zucker verbreitet.

Der leichte Uebergang der Weinsäure in einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welcher zu den Kohlenhydraten in näherer Beziehung stehen soll, erscheint so merkwürdig, dass wir uns durch Wiederholung der Reaction von der Richtigkeit der Resultate obiger Untersuchung zu überzeugen suchten. Wir sind dabei jedoch zu der Anschauung gekommen, dass die Einwirkung von Ferrosulfat auf Weinsäure zu keinem Körper führt, welcher in näherer Beziehung zu den Kohlenhydraten steht.

Nach den Angaben Ballo's stellten wir aus dem Einwirkungs-product des Eisenvitriols auf Weinsäure zunächst das Calciumsalz

¹⁾ Berichte XXII, I, Seite 750.

dar und führten dieses, da dessen Reinigung des leicht löslichen Zustandes wegen schwierig erscheint, in das gut krystallisierende Kaliumsalz über. Eine Kaliumbestimmung ergab 18.38 pCt. Kalium, während Ballo 19.15—19.50 pCt. Kalium findet. Zur Darstellung der freien Isoarabinsäure ging Ballo von dem Calciumsalz aus. Wir benutzten dazu das leicht rein zu erhaltende Kaliumsalz, indem wir die Lösung desselben mit Bleizucker fällten, den Bleiniederschlag auf dem Filter sammelten und auswuschen. Das Filtrat dieses Niederschlages gab mit Bleiessig noch eine starke Fällung, welche ebenfalls gesammelt und gewaschen wurde. Beide Niederschläge wurden, jeder für sich, in Wasser suspendirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, dann filtrirt und zum Syrup eingedampft. In beiden Fällen krystallisirten die Syrupe leicht, rasch und vollständig, während die von Ballo aus dem Calciumsalze erhaltene Säure amorph blieb.

Die aus den beiden Bleiniederschlägen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch. Sie zeigten, trotzdem sie indirect aus dem leicht löslichen Calciumsalze dargestellt worden waren, die auffallende Reaction, dass die Lösung derselben mit überschüssigem Kalkwasser einen weissen voluminösen Niederschlag gab, welcher sich wie weinsaurer Kalk verhielt. Die nähere Prüfung ergab, dass die Säure in der That nichts anderes als Weinsäure war. Mit essigsauerm Kali gab die Lösung einen Niederschlag von Weinstein, dessen Kaliumgehalt zu 20.59 pCt. bestimmt wurde, während die berechnete Menge 20.74 pCt. beträgt. Endlich wurden noch zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens 0.9650 g der Säure mit Wasser zu einem Volum von 25 cm gelöst und im 2 dm-Rohr eine Drehung von $+ 3.3^{\circ}$ beobachtet. Es berechnet sich daraus $(\alpha)_D$ zu $+ 14.8^{\circ}$, welche Grösse mit dem optischen Drehungsvermögen der Weinsäure $(\alpha)_D = + 15^{\circ}$ nahe übereinstimmt.

Eine weitere Beobachtung, welche für die Kenntniss der Isoarabinsäure von Werth ist, ist folgende: Wird aus dem Calciumsalz erhaltenes isoarabinsaures Kalium in Wasser gelöst, etwas Kalilauge zugefügt, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und dann zur langsamen Krystallisation hingestellt, so entstehen gut ausgebildete Krystalle. Die Bestimmung des Kaliums ergab 33.08 pCt. Bis ungefähr 170° C. erhitzt, verlor das Salz 3.91 pCt. Wasser. 1.3025 g zu 25 ccm gelöst, drehte $+ 8.2^{\circ}$. Berechnet man hieraus das optische Drehungsvermögen auf das wasserfreie Salz, so ergibt sich $(\alpha)_D = 28.29^{\circ}$ während Landolt 28.48° findet. Diese Eigenschaften charakterisiren das Kaliumsalz als neutrales weinsaures Kali, von der Zusammensetzung $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Der Kaliumgehalt dieses Salzes berechnet sich zu 33.19 pCt. cp. der Wassergehalt zu 3.83 pCt.

Die leichte Verwandlung der Isoarabinsäure in Weinsäure schliesst aus, dass das Ferrosulfat auf Weinsäure bei der Temperatur des siedenden Wasserbades eine Reducationswirkung ausübt, es ist ferner, entgegen der Ansicht Ballo's, ausgeschlossen, dass die Isoarabinsäure in einer näheren Beziehung zu den Kohlenhydraten steht als die Weinsäure selbst. Einen Beitrag zur Kenntniss der Rolle des Eisens im Chlorophyll liefert die Arbeit Ballo's ebensowenig wie sie als eine Stütze der Liebig'schen Theorie der Zuckerbildung in den Pflanzen betrachtet werden kann.

Der leichte Uebergang der Isoarabinsäure in Weinsäure lässt ferner vermuthen, dass sie durch esterartigen Zusammentritt zweier oder mehrerer Moleküle Weinsäure entstanden ist, wobei dann dem Ferrosulfat eine wasserentziehende Wirkung zuzuschreiben wäre. Wir überlassen Ballo, die näheren Beziehungen seiner Säure zur Weinsäure festzustellen. Da die Ballo'sche Säure mit der Arabinsäure nicht die geringste Aehnlichkeit hat, so ist zu wünschen, dass die Bezeichnung »Isoarabinsäure« durch eine andere ersetzt wird.

286. F. Kehrmann und M. Freinkel: Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren II.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juni).

Am Schlusse unserer I. Abhandlung¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass die dort beschriebenen Salze der allgemeinen Formel $7\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$, welche aus den Phosphorduodeciwolframaten durch gemässigte Einwirkung alkalisch wirkender Basen oder Salze hervorgehen, durch starke Mineralsäuren in der Art gespalten werden, dass sich einerseits Salze der bekannten Phosphorduodeciwolframsäure, andererseits Salze einer neuen, in freiem Zustande darstellbaren Säure bilden. Bevor wir zur Mittheilung der gelegentlich der Untersuchung dieses Spaltungsvorgangs gemachten Beobachtungen übergehen, wollen wir die Beschreibung einiger noch von uns dargestellten und analysirten Salze der Formel $7\text{RO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3$ vorausschicken.

Das in der I. Abhandlung bereits erwähnte Baryum-Silber-Doppelsalz entspricht der Formel $3\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 22\text{WO}_3 + \text{aq}$.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2326.