

leidlich reine Präparate und oberhalb 900° unschwer reines Tantal-sulfid. Dies hat die Formel TaS_2 . Es ist bis 1300° und wohl höher hinauf beständig und beginnt oberhalb 1200° — wahrscheinlich unter langsamer Sublimation — in Krystalle überzugehen.

Nachdem durch die mitgeteilten Versuche die Formel des Tantal-sulfids TaS_2 einwandfrei festgestellt ist, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß das Niobsulfid¹⁾ die Formel NbS_2 besitzt; dies zu prüfen, ist für später in Aussicht genommen.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

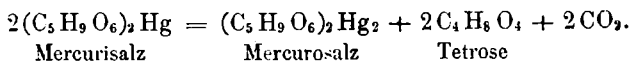
254. K. H. Böddener und B. Tollens: Untersuchungen über die Arabonsäure²⁾.

(Eingegangen am 21. Mai 1910.)

Um vielleicht eine Tetrose in völliger Reinheit krystallisiert und in besserer Ausbeute, als es nach den Methoden von Wohl³⁾ und von Ruff⁴⁾ möglich ist, zu erhalten⁵⁾, haben wir das Verfahren, welches Guerbet zur Überführung von Gluconsäure in *d*-Arabinose gegeben hat, auf *l*-Arabonsäure angewandt.

Guerbet⁶⁾ erhitzt Gluconsäure mit Quecksilberoxyd und erhält durch Kochen des so entstandenen Mercurisalzes der Gluconsäure das Mercurosalz dieser Säure und bis 20% der Gluconsäure an *d*-Arabinose⁷⁾.

Analogerweise muß aus *l*-Arabonsäure die *l*-Erythrose entstehen:



¹⁾ Vergl. H. Biltz und L. Gonder, diese Berichte **40**, 4971 [1907].

²⁾ Aus der Dissertation von K. H. Böddener, Göttingen 1910, mitgeteilt von B. Tollens; ein ausführlicherer Auszug erscheint in der Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie.

³⁾ Diese Berichte **26**, 730, 743 [1893].

⁴⁾ Diese Berichte **32**, 3674 [1899]; **34**, 1365, 1370 [1901].

⁵⁾ S. Ellett und Tollens, diese Berichte **38**, 499 [1905].

⁶⁾ Bull. soc. chim. [4] **3**, 431 [1908].

⁷⁾ Guerbet spricht von Arabinose gauche.

Leider ist bei unseren Versuchen die Ausbeute sehr ungenügend gewesen, so daß wir zwar das von Ruff beschriebene, bei 104—105° schmelzende Benzyl-phenyl-hydrason der *l*-Erythrose und das bei 164° schmelzende Phenyl-osazon (gef. 162—163°), aber keine krystallisierte reine Substanz erhalten haben.

Wir haben jedoch die Arabonsäure näher untersucht und dies besonders in polarimetrischer Hinsicht, und ferner ihre Quecksilbersalze.

Die genauen Beschreibungen dieser Versuche sind in der Dissertation und der ausführlichen Abhandlung beschrieben.

a) Mercurosalz.

Arabonsaures Calcium, welches durch sehr häufiges Umkrystallisieren völlig gereinigt war, wurde durch Erhitzen mit Oxalsäure von Calcium befreit und die Säurelösung in gelinder Wärme mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd digeriert. Die vom Überschuß des Quecksilberoxyds abfiltrierte, dann 1½ Stunden gekochte Lösung hatte am folgenden Morgen ein schönes, gelbgrün metallisch schimmerndes Salz abgeschieden, welches der Hauptsache nach ein basisches Mercurosalz der Arabonsäure war. Auch durch Digerieren der Arabonsäure mit Quecksilberhydroxydul entstand das Salz in gelben Flocken.

Nach den Analysen ist die Formel des lufttrocknen Salzes $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2(OH)_2$ und diejenige des 14 Tage über Chlorcalcium getrockneten Salzes $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2O$.

b) Mercurisalz.

Es scheidet sich beim Eintrocknen der mit Quecksilberoxyd in sehr gelinder Wärme digerierten und dann filtrierten Arabonsäurelösung über Schwefelsäure in weißen Krystallen ab und wird durch Zerreiben und Auskochen mit Methylalkohol gereinigt.

Es wird an der Luft feucht und löst sich leicht in Wasser; Kochen mit Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Hg. Der Quecksilbergehalt stimmt zu der Formel $(C_5H_9O_6)_2Hg + H_2O$.

c) Polarisation der Arabonsäure.

Über die Polarisation der Arabonsäure finden sich verschiedene Angaben in der Literatur, und sie beziehen sich augenscheinlich einerseits auf die spezifische Drehung der Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$, selbst, andererseits auf die Drehung des Arabonsäure-Lactons, $C_5H_8O_5$. So fanden

	$[\alpha]_D$	Schmp.
R. W. Bauer ¹⁾ für das Lacton	- 67.4°	87°
Allen und Tollens ²⁾ , für Sr-Salz mit Salzsäure, auf Lacton berechnet, Anfangsdrehung - 9.5°, End- drehung	- 51.5°	—
E. Fischer und Piloty ³⁾	- 73.9°	97—98°
Ruff ⁴⁾ fand für <i>d</i> -Arabonsäure-Lacton + 73.73°, also für das <i>l</i> -Lacton	- 73.7°	98—99°
Hauers und Tollens ⁵⁾ fanden für ein Lacton aus Rübenschnitzeln: Anfangsdrehung - 9.13° und End- drehung nach 20 Tagen	- 36.1°	118°
Ihr Calciumsalz mit Salzsäure gab, auf Lacton berech- net, Anfangsdrehung - 8.4° und Enddrehung nach 20 Tagen	- 37.0°	—

Als wir genau nach den Angaben von E. Fischer und Piloty aus dem Cadmiumsalz mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten die Säure herstellten und die erhaltenen Krystalle aus Aceton umkrystallisierten, bekamen wir das Lacton von der durch die Analyse kontrollierten Formel $C_5H_8O_3$ und dem Schmp. 97—98°.

Diese Substanz gab in sechs verschiedenen, mit Lacton von zwei verschiedenen Bereitungen hergestellten Lösungen gleich nach Herstellung der Lösungen $[\alpha]_D$ zwischen 63.4° und 70.8°; es zeigte sich aber, daß, wenn nicht am folgenden Tage, doch in den weiteren Tagen erhebliche Verminderung der Polarisierung eintrat, und nach ca. 40 Tagen war die Drehung konstant geworden und zwar $[\alpha]_D = -51.1^\circ$ bis -51.6° .

Hr. Dr. Böddener hat die Resultate seiner fast täglich ausgeführten, bis zu 50 Tagen ausgedehnten Polarisierungen in seiner Dissertation tabellarisch niedergelegt und Diagramme konstruiert, welche das allmähliche Fallen und schließliche Konstantbleiben der spezifischen Drehung erläutern (s. auch die ausführliche Abhandlung).

Eine andere, nicht aus Aceton, sondern aus Methylalkohol umkrystallisierte Säure ergab etwas höhere Analysenzahlen für Kohlenstoff und zeigte von vornherein eine konstante Drehung $[\alpha]_D = -46.0$ bis -46.1° , vielleicht hat sie etwas Methylester enthalten (s. u.).

Ganz anders als das Arabonsäure-Lacton verhält sich die aus ihren Calciumsalzen durch Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte Arabonsäure, denn sie zeigt, wie schon Allen und Tollens angegeben

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 380 [1884]; **34**, 348 [1886].

2) Ann. d. Chem. **260**, 313 [1890]. 3) Diese Berichte **24**, 4219 [1891].

4) Diese Berichte **32**, 557 [1899].

5) Diese Berichte **36**, 3321 [1903]; Hauers Dissertation.

haben, eine sehr niedrige Drehung; aber diese bleibt nicht konstant, sie erhöht sich vielmehr mit der Zeit, und sie erreicht, wenn man die spezifische Drehung auf die dem angewandten Salz entsprechende Lactonmenge berechnet, nach längerer Zeit die obige Zahl $[\alpha]_D = -51.5^\circ$. Wir haben dies von neuem bestätigt, denn es zeigten 1.9972 g arabonsaures Calcium, $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ (entsprechend 1.2848 g Lacton $C_5H_9O_5$), mit Salzsäure und Wasser zu 20 ccm gelöst, nach 5 Minuten $[\alpha]_D = -10.82^\circ$; nach 25 Minuten war $[\alpha]_D$ etwas geringer, die Drehung stieg dann aber bis zum 2. Tage schnell und dann langsam, bis sie (immer auf Lacton berechnet) nach 11—12 Tagen auf $[\alpha]_D = -51.5^\circ$ stehen blieb.

Es ist folglich klar, daß das Arabonsäure-Lacton die hohe Drehung von $[\alpha]_D = ca. -70^\circ$ besitzt, die Arabonsäure dagegen die niedrige Drehung (auf Lacton berechnet) $[\alpha]_D = -10.8^\circ$, und daß in den Lösungen sie sich beide in ein Gemenge von Lacton und Säure umwandeln, welches die konstante Drehung $[\alpha]_D = -51.5^\circ$ besitzt, und man kann bei Annahme von $[\alpha]_D = 70^\circ$ für das Lacton und $[\alpha]_D = -10^\circ$ für die Säure (auf Lacton berechnet) sogar folgern, daß in dem nach 20—30 Tagen eingetretenen Gleichgewichtszustand, wobei $[\alpha]_D = -51.5^\circ$ ist, 2.2 Teile Arabonsäure als Lacton und 1 Teil Arabonsäure als Säure vorhanden sind.

Es ist das Verhalten der Arabonsäure völlig analog dem Verhalten der Zuckersäure, welches Sohst und Tollens¹⁾ von 22 Jahren beschrieben haben, denn die kristallisierte Zuckerlactonsäure dreht anfänglich hoch ($[\alpha]_D =$ gegen $+38^\circ$) und die aus zuckersaurem Ammonium durch Salzsäure freigemachte Säure dreht anfänglich niedrig ($[\alpha]_D = +9^\circ$), und nach längerer Zeit ist die Drehung beider Lösungen auf $+22^\circ$ bis $+23^\circ$ gekommen.

Wie diese Verhältnisse durch Kurven zu der Abhandlung von Sohst und Tollens erläutert worden sind, so zeigen auch unsere Diagramme (s. die ausführliche Abhandlung), daß die Einzelkurven sich zu dem Gleichgewichtsstande vereinigen.

Dasselbe ist, wenn auch nicht so genau, der Fall gewesen bei der Gluconsäure, der Galactonsäure, der Rhamnonsäure, deren Polarisationen von Schnelle und Tollens²⁾ beobachtet worden sind, denn die mit Chlorwasserstoff versetzten Salze dieser Säuren, d. h. die Säuren selbst, besitzen eine niedrige Anfangsdrehung, ihre kristallisierten Lactone dagegen eine hohe Anfangsdrehung; die niedrige Anfangsdrehung der Säuren erhöht sich mit der Zeit, die hohe Anfangs-

¹⁾ Ann. d. Chem. **255**, 1 und bes. 13 [1888]; s. auch Jul. Meyer, Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1143.

²⁾ Ann. d. Chem. **271**, 86 [1896].

drehung der Lactone erniedrigt sich, und allmählich stellt sich die mittlere Drehung des Gleichgewichtszustandes von Säure und Lacton ein.

Dies Verhalten und die sich einstellende Konstanz der Drehung sind charakteristisch für die Säuren der Zuckergruppe und können zu ihrer Identifizierung dienen, und zwar kann hierzu sowohl das krystallisierte Lacton als auch unter Zusatz von Salzsäure ein Salz der Säure dienen, und man kann, da häufig die Salze der Säuren leichter rein zu gewinnen sind, als die krystallisierten Lactone, solche Salze mit Salzsäure zur Polarisation anwenden. Hierbei ist erforderlich, die Einstellung der Konstanz abzuwarten, was freilich zuweilen lange dauert.

Auf das Angegebene uns stützend, können wir nun auch sagen, daß das von Hauers und Tollens untersuchte Calciumsalz aus Rübenschnitteln der Hauptsache nach arabonsaures Calcium gewesen ist. Als ein Rest jenes Salzes noch einmal umkrystallisiert war, gaben 0.5434 g (entsprechend 0.3497 g Lacton), mit etwas Salzsäure in Wasser zu 10 ccm gelöst, im 100-mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates, anfänglich 1.05 Skalenteile und nach 30 Tagen 4.85 Skalenteile Linksdrehung, woraus (auf Lacton berechnet) eine Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -10.4^\circ$ und eine Enddrehung $[\alpha]_D = -48^\circ$ sich ergeben, und folglich große Annäherung an $[\alpha]_D = -51.5^\circ$.

d) Arabonsäure-Methylester.

Am Anfange unserer Untersuchung hatten wir einen Sirup, der neben Tetrose viel Arabonsäure enthielt, mit Methylalkohol und Äther versetzt 2 Monate unter einer Glocke mit Kalk bewahrt. Die entstandenen Krystalle wurden auf Ton abgetrocknet, mit Methylalkohol und Äther gewaschen und vorsichtig aus wenig Wasser umkrystallisiert.

Die Krystalle zeigten keine Reduktionskraft, reagierten gegen Lackmus nur schwach sauer und schmolzen bei 143° ; sie besaßen eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D = -5.7^\circ$ lieferten ein Hydrazid von 215° Schmp.¹⁾ und 10.94 % Stickstoffgehalt, enthielten Arabonsäure welche als Calciumsalz erkannt wurde, und schienen folglich Arabonsäure-Lacton zu sein.

Später hat sich gezeigt, daß sie der Arabonsäure-Methylester gewesen sind, und wir haben sie auf ähnliche Weise wiedergewonnen, indem wir krystallisiertes Arabonsäure-Lacton in etwas ver-

¹⁾ s. E. Fischer, diese Berichte **23**, 2627 [1890]; Ruff, diese Berichte **32**, 557 [1899].

dünntem Methylalkohol lösten und die Flüssigkeit über Kalk unter wiederholtem Zusatz von Methylalkohol verdunsten ließen. Ebenfalls erhielten wir ihn durch Erhitzen von arabonsaurem Calcium mit Methylalkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, vorsichtiges Sättigen der erkalteten Mischung mit Calciumcarbonat, Absaugen, Eindunsten über Kalk und Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

$C_8H_9O_6 \cdot CH_3$. Ber. C 39.98, H 6.72.
Gef. » 39.87, 39.84, 40.13, » 6.97, 6.75, 6.63.

Die Gegenwart von Methyl haben wir durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure und Nachweisen des entstandenen Formaldehyds mittels Trillats Methode¹⁾ und mittels Phloroglucin und Salzsäure nach Clowes und Tollens²⁾ bewiesen.

Der Ester besitzt eine niedrige Anfangsdrehung nach links, und diese vermehrt sich beträchtlich beim Stehen, und zwar von $[\alpha]_D = -6.7^\circ$ auf -42.7° ; ein anderes Präparat zeigte $[\alpha]_D = -5.7^\circ$ am Anfang und -43.1° am Ende der Beobachtung.

Hier ist nun zu bemerken, daß die Anfangsdrehung diejenige des Arabonsäure-Methylesters sein wird, die Enddrehung aber diejenige der im Ester enthaltenen Arabonsäure, denn die Ester der Säuren der Zuckergruppe zerfallen bekanntlich leicht in Säure und Alkohol, und in der Tat ist die beobachtete Enddrehung diejenige, welche wir als Enddrehung der Arabonsäure-Lactons gefunden haben.

Angewandt waren:

I. 1.0042 g Ester (entsprechend 0.8257 g Arabonsäure-Lacton),

II. 0.3315 g Ester (entsprechend 0.2561 g Lacton);

zu je 10 ccm gelöst, ergaben sie nach 32 Tagen bei der Beobachtung im 100-mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates

$$I. [\alpha]_D = -\frac{12.5 \cdot 0.346 \cdot 10}{0.8257 \cdot 1} = -52.3^\circ,$$

$$II. [\alpha]_D = -\frac{3.85 \cdot 0.346 \cdot 10}{0.2561 \cdot 1} = -52.0^\circ,$$

folglich fast genau die spez. Drehung, welche die dem Ester entsprechenden Arabonsäure-Lacton-Mengen zeigen, nachdem sich die Gleichgewichts-Mischung mit der Arabonsäure eingestellt hat.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] **19**, 984, 989 [1898]; [3] **21**, 445 [1899].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2841 [1899].