

Äthyl-phenyl-dijod-diarsin (C_2H_5)JAs.AsJ(C_6H_5).

Zu einer alkohol. Suspension von 5.12 g Äthan-arseno-benzol wurden 5.18 g Jod gegeben. Beim Umschütteln färbte sich der fast weiße Arsenkörper schön gelb, während etwas überschüssiges Jod den Alkohol, schwach braun färbte. Der Körper ist sehr zersetzlich und wird an der Luft bald dunkler und unter Absonderung eines gelben Öles schmierig. Umkrystallisieren läßt er sich nicht. Die Analysen ergeben daher etwas zu wenig Jod.

0.1326 g Sbst.: 0.1176 g AgJ. — 0.1539 g Sbst.: 0.1353 g AgJ.

$C_8H_{10}J_2As_2$. Ber. J 49.79. Gef. J 47.94, 47.62.

Der Körper schmilzt bei 110–112° unter Zersetzung.

238. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie. (VII. Mitteilung.)¹⁾

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Mai 1926.)

I. Darstellung von *d*-Glykuronsäure(-lacton).

Zu Vergleichszwecken (nach verschiedenen Richtungen) lag mir daran, eine etwas größere Menge von *d*-Glykuronsäure durch Spaltung von Mentholglykuronsäure zu gewinnen. Die neueste Vorschrift stammt von P. Ehrlich²⁾: Er benutzte (wie dies bisher Regel war) Schwefelsäure, verwandelte die Glykuronsäure in ihr Bariumsalz, fällte dieses mittels Alkohols und gewann daraus (wieder mittels Schwefelsäure) zum erstenmal die freie *d*-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, in gut krystallisierter Form. Wesentlich einfacher ist folgendes Verfahren: Man löst 1 Tl. Mentholglykuronsäure in 10 Tln. 50-proz. Alkohol, fügt soviel konz. Salzsäure hinzu, daß die Mischung 2% ClH enthält, und erwärmt am Rückfluß 7 Stdn. im Wasserbade auf 75° bis 80°; die farblos gebliebene Lösung wird mit 1.5 Vol. Wasser verdünnt, nach eingetretener Klärung vom ausgeschiedenen Menthol durch ein nasses Filter abgegossen, mit Silbercarbonat behandelt bis zur völligen Beseitigung von ClH, bei 35° zum dünnen Sirup verdunstet behufs Entfernung des Alkohols, der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch 1-maliges Schütteln mit Äther der Rest des Menthols, sowie etwa noch vorhandene Mentholglykuronsäure weggenommen; durch abermaliges Verdunsten bei 35° erhält man einen fast farblosen Sirup, der auf Impfung mit Glykuronlacton sofort reagiert und in wenigen Stunden (über Schwefelsäure) zu strahliger Masse erstarrt. 1-maliges Umkrystallisieren aus 85-proz. Alkohol lieferte derbe Krusten; diese reagieren neutral, sintern von etwa 167° und schmelzen bei 172°, bestehen also aus dem Lacton. Demnach wird der Charakter des aus-

¹⁾ Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, sowie der Firma Schering, Berlin (durch freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. Schoeller), bin ich für Lieferung von Ausgangsmaterial zu lebhaftem Dank verpflichtet, desgleichen Hrn. Prof. K. Thomas, Leipzig, für die gütige Darstellung und Übermittlung von 28 g krystallisierter Mentholglykuronsäure.

²⁾ B. 58, 1990 [1825].

krystallisierenden Produktes nicht bedingt durch die „leichtere Krystallisierbarkeit“ der betr. Form (wie Ehrlich seinerzeit meinte), sondern einfach durch die jeweils gegebenen, gegenseitigen Mengenverhältnisse³⁾.

II. Darstellung von *l*-Mannonsäure und *l*-Glykonsäure.

Bei der Verarbeitung der *l*-Arabinose-Blausäure-Mischung auf die genannten Säuren vertreibt man immer zunächst das Ammoniak mittels Barythydrats, erhält also dadurch die Bariumsälze; da ich vor kurzer Zeit gefunden hatte, daß *l*-glykonsaures Barium sehr schön krystallisiert⁴⁾, lag es nahe zu versuchen, aus der entsprechend konz. Mischung in erster Linie die *l*-Glykonsäure als Bariumsälz abzuscheiden und dann aus der Mutterlauge die *l*-Mannonsäure als Lacton, also die bisher übliche Reihenfolge der Abscheidung umzukehren. Auffallenderweise erwies sich dies als undurchführbar: Die sehr konz. Lösungen der rohen Bariumsälze liefern trotz vorsichtiger Sättigung mit 50-proz. Alkohol und trotz Impfung mit krystallisiertem *l*-glykonsaurem Barium auch bei monatelangem Stehen im verschlossenen Kolben keine Krystallisation; scheidet man aber zuerst die Hauptmenge der *l*-Mannonsäure nach früher gegebener Vorschrift als Lacton ab und verwandelt dann die Mutterlauge durch Kochen mit Bariumcarbonat wieder in Bariumsälz, so liefert dessen entsprechend konz. Lösung, im Kolben mit 50-proz. Alkohol gesättigt und mit *l*-glykonsaurem Barium geimpft, in 2–3 Tagen reichliche Krystallisation, was den wichtigen Vorteil bietet, daß jetzt die früher erforderliche Anwendung von Brucin ganz wegfällt. Um jedoch die verwendete *l*-Arabinose (als wertvolles Rohmaterial) möglichst vollständig auszunutzen, muß die Mutterlauge des abgetrennten Bariumsälzes nochmals auf *l*-Mannonlacton und dessen Mutterlauge neuerdings auf krystallisierendes Bariumsälz verarbeitet werden, wobei sich noch ganz wesentliche Mengen der gewünschtesten Produkte ergeben — ein Verfahren, dessen Grundlage mir schon im Jahre 1892 bei Ermittlung der Zucker aus Digitalinum verum gute Dienste geleistet hatte⁵⁾.

III. Darstellung von *l*-Oxy-glykonsäure.

Aus *d*-Glykonsäure kann man mittels Salpetersäure (bei Zimmer-Temperatur) ohne Schwierigkeit die *d*-Oxy-glykonsäure von Boutroux-Bertrand in einer Ausbeute von 10–12% gewinnen⁶⁾; unter genau gleichen Bedingungen liefert die *l*-Glykonsäure das entsprechende Spiegelbild, die *l*-Oxy-glykonsäure (= 5-Keto-*l*-glykonsäure):

A g möglichst gut zerstoßenes *l*-Glykonlacton⁷⁾ (bis zu 15 g in einer Portion) werden im „Oxydationskolben“⁸⁾ übergossen mit 0.5 × A ccm 50-proz. Salpetersäure; nach einigen Stunden rührt man mit ganz feinem Glasstabe um, behufs gleichmäßiger Vermischung, und sorgt je nach der gerade gegebenen Zimmer-Temperatur durch Kühlung oder durch schwache Wärmezufuhr in großem Wasserbade dafür, daß die Mischung dauernd auf 20° bis

³⁾ Hr. Kollege Ehrlich hat (laut brieflicher Mitteilung an mich) Inzwischen ähnliche Erfahrungen gemacht.

⁴⁾ B. 58, 2350 [1925].

⁵⁾ Ar. 230, 256.

⁶⁾ B. 55, 2820 [1922]; vergl. auch *ibid.*, S. 80.

⁷⁾ Dargestellt gemäß B. 58, 2350 [1925].

⁸⁾ B. 55, 75 [1922].

höchstens 25^o erhalten wird; nach etwa 15 Stdn. beginnt die Reaktion, und nach weiteren 24 Stdn. ist sie in der Regel beendet. Dann verdünnt man mit $0.75 \times A$ ccm Wasser, fügt A g festes krystallisiertes Natriumacetat hinzu und weiter A ccm $\text{CaCl}_2 + 6\text{aq}$ 1 : 1; nach $1\frac{1}{2}$ –2 Stdn. beginnt die Ausscheidung von Körnchen, bald vermehrt durch Reiben der Wand, beendet in etwa 24 Stdn.; durch Absaugen, Waschen mit dem erforderlichen Minimum von Wasser, Aufstreichen auf Ton und hier nochmaliges Beträpfeln mit Wasser gewinnt man annähernd reines *l*-oxy-glykonsaures Calcium in etwa 12 % der theoretischen Ausbeute; bei 10 Min. langem Kochen des Produktes mit 80 Tln. Wasser bleibt nur ein kleiner Rest ungelöst (Spuren von Oxalat), die heiß filtrierte Lösung wird sofort nach dem Erkalten mit $\frac{1}{3}$ ihres Volumens 95-proz. Alkohol vermischt, um die langsam entstehende Krystallisation vollständiger zu machen; in etwa 12 Stdn. erhält man eine reichliche Menge von mikroskopisch-derben Tafeln, in der Form sehr ähnlich den von *Boutroux*⁹⁾ unter Nr. 6, sowie von *Bertrand*¹⁰⁾ beschriebenen Krystallen des *d*-Salzes (Spiegelbilder?). Eine Probe meines Produktes, mit Sodälösung angerieben, lieferte (nach Filtration) eine Flüssigkeit, welche sehr starke Fehling-Reaktion gab.

0.165 g lufttrocknen Salzes verloren bei 100^o nur 1 % H_2O und gaben nach ruhigem Verglimmen 0.0196 g CaO , entspr. 8.49 % Ca . — Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ 8.34 % Ca ; Zusammensetzung also wie beim *d*-Salz.

0.8816 g lufttrocknen Salzes, in 1.6 ccm 20-proz. Salzsäure kalt gelöst und verdünnt auf 16 ccm, ergaben im 2-dm-Rohr $\alpha = +1.3^{\circ}$, also $[\alpha]_D = +14.6^{\circ}$, bezogen auf 0.7126 g $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$, welche dem verwendeten Calciumsalze entsprechen, während *Boutroux* (l. c.) für die *d*-Säure $[\alpha]_D = -14.5^{\circ}$ fand.

IV. Reinigung von *d*-galaktonsäurem Cadmium.

Die bisher übliche Methode (Umkrystallisieren aus kochendem Wasser) ist bei größeren Mengen eine sehr mißliche Arbeit: Wenn das Rohprodukt nicht ganz stark verunreinigt ist, muß man dazu 20 Tle. Wasser (also bei einigen hundert Gramm Salz ein gewaltiges Volumen) anwenden, mit welchem behufs völliger Auflösung mindestens 10 Min. gekocht werden muß; unerlässlich ist ferner die Anwendung eines Heiztrichters, und dann scheidet sich beim Erkalten das Salz rasch in so feinen Nadelchen ab, daß sich das Absaugen und namentlich das vollständige Auswaschen sehr langwierig gestaltet. Diese sämtlichen Übelstände werden vermieden durch das folgende Verfahren:

a g rohes lufttrocknes Salz werden mit a ccm Wasser übergossen, dazu langsam unter ständigem Rühren (oder Umschwenken) soviel Salzsäure 1.1 gegeben (ohne Erwärmen), daß schließlich gerade völlige Auflösung erreicht wird, wozu bei meinen Versuchen wenig mehr als die theoretisch berechnete Säuremenge hinreichte; bei etwaiger Filtration (Papierfasern u. dergl.!) ist unnütze Verdünnung durch zuviel Waschwasser zu vermeiden; dann fügt man zur Lösung die der verwendeten Salzsäure entsprechende Menge von Natriumacetat, gelöst in 1.2 Tln. schwach erwärmten Wassers, impft mit einer kleinen Menge Rohsalz und läßt unter öfterem Umrühren 18–24 Stdn. stehen, wobei sich eine reichliche Menge von mikroskopisch-

⁹⁾ A. ch. [6] 21, 567 [1890].

¹⁰⁾ A. ch. [8] 3, 284 [1904].

derben Säulen, neben gut ausgebildeten Tafeln abscheidet, deren Absaugen und Waschen (mit dem erforderlichen Minimum von Wasser) in kürzester Frist zu erledigen ist.

Die Mutterlauge I versetzt man langsam unter kräftigem Rühren mit $\frac{2}{3}$ der für die vorhandene freie Säure berechneten Natronlauge 1 : 4; der jeweils entstehende voluminöse Niederschlag verschwindet beim Umrühren auch am Schlusse noch; 24—36-stdg. Stehenlassen liefert aber eine zweite Krystallisation, ebenso derb und schön wie die erste. Die beim Absaugen gewonnene Mutterlauge II wird auf rund $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens verdampft und dann (wieder allmählich) mit Natronlauge 1 : 4 vermischt, bis sie nur mehr schwach sauer reagiert → in 24 Stdn. starke 3. Krystallisation (qualitativ gleich den früheren), so daß die Gesamt-Ausbeute nur wenig hinter der Theorie zurückbleibt.

Nach Hlasiwetz und Barth¹¹⁾ sollte das von ihnen als $(C_6H_9O_6)_2Cd$ aufgefaßte Salz, aus heißem Wasser rasch auskrystallisiert, $1\frac{1}{2} H_2O$, bei freiwilliger Verdunstung verdünnter Lösungen 3 H_2O enthalten; in ersterem Falle ist jedenfalls statt „ $1\frac{1}{2}$ “ zu setzen „2“, weil die Formel abzuändern ist in $(C_6H_{11}O_7)_2Cd$ ¹²⁾, d. h., das unter diesen Bedingungen gewonnene Salz war wasserfrei; für den zweiten Fall dagegen gilt jetzt $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + 1 H_2O$; solches „über Schwefelsäure getrocknetes“ Salz (ber. 21.59 % Cd, gef. 21.59 % Cd) hatte offenbar auch ich vor langer Zeit in Händen¹³⁾. Dagegen enthält das nach obiger Vorschrift aus essigsaurer Lösung auskrystallisierte Salz 5 Mol. H_2O , die bei 110° völlig entweichen.

I. 0.2348 g lufttr. Salz (im Vakuum über Schwefelsäure nur 0.4 % verlierend) bei 110° 0.0348 g H_2O . — II. 0.2093 g Salz bei sorgfältigem, langsamem Verglühen unter schwachem Aufblähen 0.0446 g CdO . — III. 0.5303 g Salz — 0.2196 g $Cd(NH_4)PO_4 + H_2O$ ¹⁴⁾.

$(C_6H_{11}O_7)_2Cd + 5 H_2O$. Ber. H_2O 15.20, Cd 18.96. Gef. H_2O 14.82, Cd 18.65, III 19.12¹⁵⁾.

V. Darstellung von *d*-Galaktonsäure und Glykonsäure.

Der gleichzeitige Bedarf größerer Mengen beider Säuren gab Anlaß zur Benutzung einer möglichst einfachen Darstellung beider aus Milchzucker, als dem billigsten Rohstoffe:

Je 100 g gepulverter Milchzucker werden (in Kolben) mit 500 ccm Wasser übergossen; nach kurzem Stehen (unter mehrfachem Umschwenken) fügt man je 5 ccm Brom hinzu. Bei häufigem Umschwenken werden innerhalb 5—6 Stdn. diese, sowie der Rest des Milchzuckers gelöst unter Bildung von soviel Bromwasserstoff¹⁶⁾, daß die Flüssigkeit rund 2.2 % davon enthält. Wird dann bei aufgesetztem Trichter (als Ersatz für Luftkühler) 4 Stdn. in kochendem Wasser erhitzt, so erfolgt vollständige Hydrolyse, während die früher hierfür erforderliche Schwefelsäure¹⁷⁾ und deren nachträgliche Entfernung (mittels Barythydrats) ganz in Wegfall kommt. Nach völligem Erkalten werden auf je 100 g Milchzucker 30 ccm Brom zugefügt, die bei häufigem Umschwenken schon in $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. ganz in Lösung

¹¹⁾ A. **122**, 96 [1862].

¹²⁾ B. **18**, 1551 [1885].

¹³⁾ B. **13**, 2307 [1880].

¹⁴⁾ B. **49**, 720 (Anm.) [1916].

¹⁵⁾ Demnach kann man bei vorsichtiger Arbeit solche Cd-Bestimmungen doch auch durch einfaches Verglühen ausführen.

¹⁶⁾ B. **13**, 2307 [1880].

¹⁷⁾ B. **18**, 1552 [1885].

gehen; nach abermals 24 Stdn. entfernt man den Bromwasserstoff mittels Silbercarbonats¹⁸⁾, verwandelt die organischen Säuren in Cadmiumsalze, läßt das *d*-galaktonsaure Cadmium in geeigneter Weise möglichst vollständig auskrystallisieren¹⁹⁾ behandelt deren letzte Mutterlauge mit Schwefelwasserstoff und gewinnt schließlich die *d*-Glykonsäure als Calciumsalz.

VI. Labilität der „Metazuckersäure“ (= *l*-Mannozuckersäure.)

Vor einigen Monaten hatte ich neue Versuche über dieses Thema nach bestimmten Richtungen angekündigt¹⁹⁾. Soweit dieselben das Verhalten der Verbindung zu Wasserstoff (in schwach alkalischer Lösung), sowie zu Cyankalium betreffen, fehlt noch der richtige Abschluß; andererseits wurde ich aber erst bei dieser Gelegenheit aufmerksam auf einen auffälligen Widerspruch in meinen alten Arbeiten²⁰⁾: 1. l. c. S. 343 „die Lösungen der Alkalisalze nehmen beim Verdunsten an der Luft oder beim Erhitzen, auch wenn kein Überschuß von Alkali vorhanden ist, eine intensiv rote Farbe an, und sie reduzieren sehr leicht alkalische Kupferlösung“; dagegen 2. S. 2712: „Kocht man 1 Mol. des (schön krystallisierenden) Diamids mit 2 Mol. KOH und verdampft auf dem Wasserbade, so erhält man einen farblosen neutralen Sirup, welcher beim Umrühren krystallinisch erstarrt und Fehlings Mischung nicht mehr reduziert“. Die jetzige Nachprüfung der beiderlei Angaben ergab, daß dabei nur ein Punkt zu berichtigen ist: Wenn man das Diamid mit der berechneten Menge Kalilauge genügend lange (etwa 1 Stde.) kocht, dann krystallisiert der durch Verdampfen gewonnene farblose Sirup nicht mehr (die früher beobachteten Kryställchen werden kleine Reste von unverändertem Diamid gewesen sein); alles übrige bleibt zu Recht bestehen und kann jetzt sogar durch weitere, höchst überraschende Beobachtungen ergänzt werden. Dabei ist vorauszuschicken die neuerdings benutzte Vorschrift zur Darstellung des Diamids (gegenüber der alten, zu allgemein gehaltenen): 1 Gew.-Tl. gut verriebenes Doppellacton²¹⁾ wird mit 2 ccm Wasser zu einem Brei angerührt, dazu gibt man je 6 ccm rund 7-proz. Ammoniak und rührt kräftig um, möglichst ohne Berührung der Wand → rasch fast alles gelöst, bald darauf Beginn der Krystallisation, diese innerhalb einiger Stunden (bei bedeckter Schale) noch sichtlich vermehrt, Produkt beim Absaugen mit Minimum von Wasser gewaschen, Ausbeute (lufttrocken) 67 bis 70% der Theorie.

¹⁸⁾ B. 55, 81 (Anm. 2). [1922]. — Bleicarbonat, und zwar selbst bereitetes, habe ich zu solchem Zwecke ein einziges Mal vor vielen Jahren verwendet — mit wenig befriedigendem Erfolge. Will man hierzu ein käufliches Präparat benutzen, so ist dasselbe jedenfalls vorher sorgfältigst auf Alkaligehalt zu prüfen.

¹⁹⁾ B. 58, 2362 [1925]. ²⁰⁾ B. 20 [1887].

²¹⁾ Zur Beseitigung von Oxalsäure aus dem rohen Doppellacton benützt man zweckmäßig (statt der früher vorgeschriebenen Anwendung von Calciumcarbonat) folgendes einfachere Verfahren: Zu je 1 g lufttrocknem Rohprodukt werden (im Kolben) 1.5 ccm 95-proz. Alkohol gegeben und nach $\frac{1}{4}$ Stde. (nach häufigem Umschwenken) 4×1.5 ccm gewöhnlicher Äther; nach weiteren $\frac{3}{4}$ Stdn. bringt man das ungelöst gebliebene Doppellacton auf eine Nutsche und wäscht dasselbe ohne Saugen mit gewöhnlichem Äther aus. Das Filtrat enthält sämtliche Oxalsäure neben sehr wenig Doppellacton.

Das direkt aus dem Doppellacton erhaltliche neutrale Kaliumsalz wurde dann eingehend verglichen mit dem aus Diamid gewinnbaren.

I. Kaliumsalz

direkt aus Doppellacton.

Das Doppellacton löst sich zwar in der berechneten Menge $\frac{1}{2}$ -n. KOH (2 Mol.) leicht sofort auf, die alkalische Reaktion (Prüfung mit Lackmuspapier oder Phenolphthalein) ist aber erst nach 7—8-stdg. Stehen ganz verschwunden; eine der Lactonbindungen wird also nur sehr langsam aufgehoben; derart bereitete Lösungen sind dann in der Regel schon ziemlich stark gelb gefärbt infolge der zeitweisen Gegenwart von freiem Alkali, namentlich wenn anfangs die Lauge auf einmal zugesetzt wurde, was schwache Erwärmung bedingt. Für die Polarisation wurde deshalb die Lauge sehr langsam im Verlauf von $\frac{1}{4}$ Stde. tropfenweise zum angefeuchteten Doppellacton gegeben.

a) 0.7421 g Doppellacton im 20-ccm-Kolben allmählich + 14.1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, erst nach 8 Stdn. aufgefüllt bis zur Marke, dann im 2-dm-Rohr $\alpha = -0.75^\circ$, dies bezogen auf die berechneten 1.011 g $C_6H_8O_8K_2$ ergibt $[\alpha]_D = -7.42^\circ$.

b) Diese Kaliumsalz-Lösung reduziert stark „Fehling“. Sie wird beim Erhitzen (direkt oder mittels Wasserbades) sofort gelb, dann rot und entwickelt dabei deutlich Gasblasen. Nach 2-stdg. Erhitzen in kochendem Wasser zeigte sie stark alkalische Reaktion und entwickelte auf Zusatz von ClH reichlich CO_2 ; es war also K_2CO_3 entstanden.

c) 0.968 g Doppellacton behufs Vermeidung von Wärmeentwicklung sehr langsam gelöst durch allmählichen Zusatz der berechneten Menge einer etwa 10-proz.

II. Kaliumsalz aus Diamid.

a) 3.4994 g Diamid + ber. $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 1 Stde. gekocht (unter zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers), die völlig farblos gebliebene Lösung verdünnt auf 100 ccm ergibt im 1-dm-Rohr $\alpha = +0.75^\circ$, folglich $[\alpha]_D$ für die berechneten 4.813 g $C_6H_8O_8K_2 = +15.58^\circ$; die Drehung ist also entgegengesetzt zu I und rund doppelt so groß.

b) Die ganze bei a) erhaltene Kaliumsalz-Lösung, verdampft auf 35 g, blieb hierbei farblos und neutral. — 5 ccm dieser konzentrierten Lösung, entspr. annähernd 0.5 g Doppellacton, in kochendem Wasser erhitzt mit 10 ccm Fehling-Mischung zeigten in 3 Min. keine Spur von Reduktion, obwohl die 0.5 g Doppellacton bei unverändert gebliebenem Stammradikal mehr als 25 ccm alkalischer Kupferlösung reduzieren könnten²²⁾.

c) Kaliumsalz-Lösung aus Diamid durch Verdampfen ungefähr ebensoweit konzentriert wie bei I c) blieb beim Zusatz der berechneten Zinksulfat-Lösung

²²⁾ B. 58, 2362 [1925]. — Bei der vorliegenden Arbeit wurde mir durch mancherlei anfängliche Mißgriffe erst klar, wie sehr man sich bei der „Fehling“-Reaktion täuschen kann, wenn dieselbe nur qualitativ angestellt wird ohne Rücksicht zu nehmen auf den Grad der Verdünnung; namentlich bei den später zu beschreibenden Versuchen mit Natrium-amalgam, sowie mit Cyankalium unterlag ich anfangs mehrfach solcher Täuschung, weil ich die betreffende Umsetzung für beendet hielt, als 2—3 ccm der ganzen, stark verdünnten Reaktionsmischung mit ebensoviel „Fehling“ keine sicher erkennbare Menge von Cu_2O lieferten.

genau titrierten Kalilauge, so daß, bezogen auf das Doppellacton, eine Lösung rund 1:5 entstand; erst nach 12 Stdn. dazu die berechnete Menge $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ 1:4 → direkt, sowie innerhalb 3 Stdn. keine Ausscheidung, bei freiwilliger Verdunstung innerhalb 24 Stdn. einige Krystallgruppen (würfel-ähnlich, aber anscheinend Aggregate von vielen kleinen Krystallen), mäßig verstärkt in weiteren 24 Stdn., dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen, lufttrocken nur 0.2324 g, diese bei 100° 0.0245 g oder 10.54 % H_2O verlierend und 0.0543 g ZnO entspr. 18.77 % Zn liefernd.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Zn} + 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. für Verlust von $2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°) 10.43 % und ber. Zn 18.92.

d) 1.558 g Doppellacton ebenso vorsichtig wie früher verwandelt in Kaliumsalz, welches schließlich in nur 5 ccm Lösung enthalten war. Zusatz der berechneten Menge $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in Lösung 1:5 erzeugte dann sofort voluminösen Niederschlag, der über Nacht im wesentlichen unverändert blieb, allmählich aber doch sich unwandelte in kugelige Körner (spröde, mittels Deckglas leicht zerdrückbar), andererseits die Umwandlung in 3 Tagen nicht vollständig und Menge des Niederschlages sichtlich geringer als bei dem Salze aus Diamid, aus letzteren Gründen auch nicht analysiert.

e) 0.8628 g Doppellacton langsam gelöst in der berechneten Menge *n*-Kalilauge, wodurch eine Lösung rund 1:8 entsteht, nach 8 Stdn. hinzu 1.8 ccm $\text{CaCl}_2 + 6\text{aq}$ 1:1 → voluminöser, amorpher Niederschlag, nach 15 Stdn. noch ganz unverändert erscheinend, erst 24 Stdn. später ein Teil umgewandelt in derbe, kleine Krystalle (Tetraeder? oder Sphenoide?), nach nochmals 24 Stdn. alles amorphe verschwunden; Probe der überstehenden Flüssigkeit gibt schon mit 20-proz. Alkohol Trübung, deshalb zum Auswaschen anfangs 10-proz., nachher 20-proz. Alkohol benützt. — Ausbeute an lufttr. Salz 0.544 g oder 41.37 % der Theorie.

0.2930 g lufttr. Salz bei 100° rasch 0.0494 g oder 16.86 % H_2O verlierend, dann nach Behandlung mit Oxalsäure²³⁾ 0.051 g CaO entspr. 12.44 % Ca .

1:4 zunächst klar, Reiben der Wand veranlaßte aber bald Krystallisation, über Nacht starke Kruste von derben, dicht aufeinander gelagerten Säulchen (mit rechtwinkliger Basis), beim Absaugen mit Wasser gewaschen (worin das feste Salz auch beim Kochen nur spurenweise löslich ist).

0.293 g lufttr., gut verriebenes Salz bei 100° 0.0304 g oder 10.37 % H_2O , dann unter ruhigem Verglimmen 0.07 g ZnO entspr. 19.19 % Zn .

Zusammensetzung also wie bei I c), aber Ausbeute viel reichlicher.

d) 4 ccm der gemäß b) auf 35 g konzentrierten Kaliumsalz-Lösung, entsprechend $\frac{1}{5} \times 0.5$ g Doppellacton, versetzt mit 5.2 ccm der bei I d) benützten Cadmiumnitrat-Lösung → sofort dicke Gallerte, nach Umrühren in wenigen Minuten ganz pulvrig werdend (harte, strukturlose Körnchen), nach 24 Stdn. sehr reichlich, beim Absaugen gewaschen mit Wasser.

0.2649 g lufttr. Salz bei 100° 0.0129 g oder 4.87 % H_2O , dann unter ruhigem Verglimmen 0.0966 g CdO , entspr. 31.92 % Cd .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$. — Ber. für Verlust von $1\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°) 5.05 % und für Cd 31.53 %.

e) 3.7 g Diamid nach obigen Angaben → neutrales Kaliumsalz, verdampft bis 1:10 (bezogen auf das Diamid), hinzu die berechnete Chlorcalcium-Lösung wie bei I e) (nebst kleinem Überschuß) — dicker, amorpher Niederschlag, schon über Nacht größtenteils umgewandelt in prächtige Warzen von langen, schmalen Säulen, nach Umrühren in weiteren 2 Stdn. alles krystallisiert, Probe der überstehenden Lösung bleibt sogar mit 30-proz. Alkohol ganz klar, weshalb hier direkt dieser zum Auswaschen verwendet wird. Ausbeute fast die theoretische, erhalten 5.544 g lufttrocknes Calciumsalz, ber. 5.69 g.

Zusammensetzung wie bei I e), Wasserverlust bei 100° aber nur rund $\frac{1}{2}$ H_2O .

²³⁾ Gemäß B. 19, 229 (Ann.) [1886].

$C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$. — Ber. für Verlust von $3H_2O$ (bei 100°) 16.88 % H_2O , ferner ber. 12.51 % Ca.	0.2444 g gut verriebenes Salz bei 100° nur 0.0078 g oder 3.19 % H_2O , dann 0.0428 g CaO entspr. 12.52 % Ca.
--	---

Demnach war eigentlich zu erwarten, daß dem Kaliumsalze aus Diamid eine ganz andersartige, durch Umlagerung entstandene Säure zugrunde liegt; dies ist aber nicht der Fall; 5.3 g des genau nach obigen Angaben über das Diamid und das entsprechende Kaliumsalz gewonnenen Calciumsalzes II lieferten bei der Zerlegung mittels wäßriger Oxalsäure ohne Erwärmen glatt ein Doppellacton, welches sich nach jeder Richtung (Schmp., Drehung, Krystallwasser, Verhalten zu „Fehling“, sowie zu Alkalilauge) als identisch erwies mit meinem ursprünglichen Ausgangsmaterial; dieses regenerierte Doppellacton ergab überdies leicht und in gleicher Ausbeute ein Diamid, für welches Hr. Dr. Choudobo (Mineralog. Institut hier) die krystallographische Identität mit dem aus ursprünglichem Doppellacton gewonnenen nachwies.

Eine theoretische Erklärung dieser sehr merkwürdigen Tatsachen dürfte — mit Aussicht auf einige Zuverlässigkeit — erst angezeigt sein, wenn die im Gange befindlichen Versuche über das Verhalten von *l*-mannozuckersaurem Alkali gegenüber Natrium-amalgam, sowie Cyankalium ganz erledigt sind, was anscheinend nicht mehr lange dauern wird.

Nicht zutreffend erscheint aber schon jetzt nach Obigem meine frühere Vermutung²⁴⁾, daß das „Doppellacton“ ein Gemenge sein könnte; dagegen spricht in erster Linie die quantitative Ausfällung des Calciumsalzes aus Diamid im Zusammenhange mit der Regenerierung des Doppellactons aus diesem Salze; überdies habe ich auch bei meinen sonstigen, recht vielseitigen, neuen Versuchen mit dem Doppellacton keinerlei Andeutung in der bezeichneten Richtung gefunden. Immerhin sollen nach Beschaffung eines neuen Vorrates an Doppellacton noch folgende, hierauf bezügliche Fragen experimentell beantwortet werden: 1. Wie verhält sich die bei der Darstellung des Diamids anfallende (vermutlich Ammoniumsalz enthaltende) Mutterlauge zu Chlorcalcium? 2. Liefert sie einen Calciumsalz-Niederschlag und welchen von den beiden oben beschriebenen? Endlich 3., falls der betr. Niederschlag nicht identisch ist mit obigem Calciumsalze II — kann auch aus diesem Calciumsalze mittels Oxalsäure das ursprüngliche Doppellacton zurückgewonnen werden?

Anhang: Beim Erhitzen des Doppellactons mit Wasser entsteht nach meiner alten Beobachtung²⁵⁾ „viel Kohlensäure, sehr viel dunkle, vorläufig undefinierbare Substanz und eine sehr geringe Menge einer in Äther löslichen krystallisierten Säure“. Neue Versuche lehrten jetzt, daß dieser Zerfall des *l*-Mannozuckersäure-Moleküls zwar sofort nach Beginn der Erhitzung²⁶⁾ einsetzt, aber sehr langsam fortschreitet; nach 10-stdg. Erhitzen krystallisiert beim Erkalten noch eine wesentliche Menge Doppellacton aus, nach 20 Stdn. nicht mehr, dann ist aber auch die „dunkle, vorläufig undefinierbare Substanz“ zu einem Minimum, dagegen die ätherlösliche krystallisierte Säure faßbar geworden. Sie ist Brenzschleimsäure vom Schmp. 125° .

4.822 mg exsiccator-trockne Säure, 9.4 mg CO_2 , 1.55 mg H_2O . — 0.2011 g Säure + 1 Tropfen Phenol-phthalein \rightarrow 18.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$C_8H_4O_8$. Ber. C 53.57, H 3.60, Äquiv.-Gew. 112. Gef. C 53.17, H 3.60, Äquiv.-Gew. 109.9.

²⁴⁾ B. 58, 2362 [1925].

²⁵⁾ B. 21, 1423 [1888].

²⁶⁾ 1 Tl. Doppellacton + 1.5 Tle. Wasser im Kolben mit eingeschlifftem Rückflußkühler im Glycerinbade auf 110° erhitzt. — Nachweis von CO_2 mit Barytwasser.

Wenige Kubikzentimeter der Titrationslösung + einigen Tropfen Sodalösung entfärben Permanganat augenblicklich. — Eine Probe der festen Säure mit viel konz. Schwefelsäure und wenig Isatin über kleinem Flämmchen schwach erwärmt, erzeugt schöne Blaufärbung²⁷⁾.

Hauptprodukte des Molekül-Zerfalls sind entschieden Kohlensäure und Wasser.

VII. Darstellung des *d*-Glykonsäure-hydrazids.

Früher²⁸⁾ war mir die Darstellung dieses Hydrazids aus Säure-Sirup + N_2H_6O bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelungen; jetzt erwies sich dies doch als möglich: a) 5 ccm käufliches Hydrazin-Hydrat + $H_2O \rightarrow$ 50 ccm; hiervon 1 ccm gemäß Titration 0.0766 g N_2H_6O . b) 3.114 g fadenziehender *d*-Glykonsäure-Masse, etwa 80% Lacton enthaltend, durch Umrühren aufgelöst in 9.1 ccm „Reagens a)“, bei freiwilliger Verdunstung Sirup, welcher nach Umrühren bald zu hartem Kuchen erstarrt; dieser in 5 ccm Wasser langsam löslich, allmähliches Einrühren von 5 ccm 95-proz. Alkohol führt anscheinend gerade zur Sättigung, nach Einwurf eines Körnchens von oben erwähntem Kuchen bald Beginn der Krystallisation, sehr beschleunigt durch Rühren \rightarrow kurze Säulchen, vielfach dünn-tafelförmig, nach 12 Stdn. abgesaugt, gewaschen mit 50-proz. Alkohol. Ausbeute 50% vom Ausgangsmaterial; Schmp. 143⁰.

3.278 mg Stbst.: 0.396 ccm N (16⁰, 714 mm).

$C_6H_{14}O_6N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.14.

An der Identität mit Weermanns Produkt²⁹⁾ ist also nicht zu zweifeln.

239. Ernst Späth und Hans Spitzer: Zur Kenntnis der Chloride einiger einfacher Pyridin- und Chinolin-carbonsäuren.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 11. Mai 1926.)

Die Darstellung der Chloride der Pyridin-carbonsäuren ist schon vor längerer Zeit versucht worden. Indes haben die zur Gewinnung der Säurechloride gewöhnlich verwendeten Phosphorchloride in diesem Fall kein besonders brauchbares Ergebnis geliefert. Erst als Hans Meyer im Thionylchlorid ein neues und ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung der Säurechloride auffand, konnten die Versuche zur Erlangung der Pyridin-carbonsäurechloride von neuem wieder aufgenommen werden. Der genannte Autor¹⁾ hat dann die Chloride dieser Carbonsäuren mittels der von ihm aufgefundenen Methode im Jahre 1901 gewonnen.

Dieses Ergebnis war wohl der Anlaß zu Versuchen von Emil Fischer²⁾ zur Darstellung der Chloride der aliphatischen Aminosäuren. Wenn auch das Thionylchlorid bei der Verwendung der freien Aminosäuren häufig versagte, konnten aus den *N*-Acyl-Derivaten derselben in den meisten Fällen

²⁷⁾ Gemäß V. Meyer, B. 16, 1477 [1883].

²⁸⁾ B. 58, 2361 [1925].

²⁹⁾ Dissertation, Leiden 1916, S. 123—124.

¹⁾ M. 22, 109 [1901].

²⁾ B. 36, 2094 [1903].