

Daß die Dithionsäure und die anderen mehrfach-einbasischen anorganischen Säuren keine sauren Salze geben, ist eine Folge davon, daß die verschiedenen, je ein saures H-Atom tragenden Gruppen voneinander weitgehend unabhängig sind, somit der sonst bei mehrwertigen Säuren meist recht große Unterschied zwischen den Dissoziationskonstanten der einzelnen Stufen wegfällt und eine stufenweise Neutralisation unwahrscheinlich wird⁵²). Messungen der verschiedenen Dissoziationskonstanten bei anorganischen mehrfach-einbasischen Säuren scheinen nicht vorzuliegen; dagegen zeigt sich bei den Phthalsäuren das erwartete Bild ganz klar: für die *ortho*-Säure ist $K_1 = 1.26 \times 10^{-3}$, $K_2 = 3.1 \times 10^{-6}$, der Quotient $K_1:K_2$ also 400; für die *meta*-Säure hingegen ist $K_1 = 2.9 \times 10^{-4}$, $K_2 = 2.4 \times 10^{-5}$, also der Quotient $K_1:K_2 = 12$ ⁵³). Bei der Trimesinsäure (Benzol-1.3.5-tricarbonsäure) läßt sich nach Bethmann⁵⁴) von Anfang an die Dissoziation mehrerer H-Atome nachweisen, während bei der Iso-Phthalsäure die Dissoziation des zweiten H-Atoms erst bemerkbar wird, wenn das erste zu 50% ionisiert ist.

Da im übrigen doch wohl die meisten, wenn nicht alle, Gruppen-Unterschiede zwischen den ein- und mehrbasischen Säuren auf der verschieden großen Lyotropie ihrer Anionen beruhen, wird es von Interesse sein, auch andere lyotrope Eigenschaften der mehrfach-einbasischen Säuren, etwa ihre Aussalz-Wirkung, ihre Oberflächen-Aktivität und ihr Grenzflächen-Potential⁵⁵), zu untersuchen und festzustellen, ob sich diese Säuren auch da wie die einbasischen verhalten.

178. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie (VIII. Mitteilung)¹).

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

(Eingegangen am 18. April 1928.)

I. Labilität der *l*-Mannozuckersäure.

Das Doppellacton dieser Säure muß nach meinen und E. Fischers alten Arbeiten als I und ihr neutrales Kaliumsalz als II aufgefaßt werden;



⁵²) Wenn ein saures Salz zufälligerweise besonders schwer löslich wäre, wäre seine Bildung bzw. Isolierung evtl. möglich.

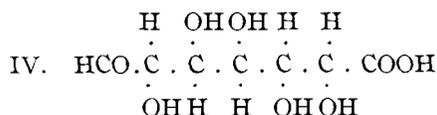
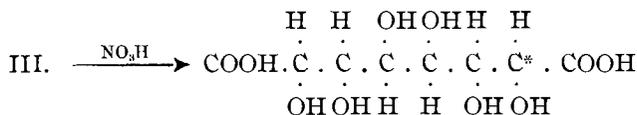
⁵³) R. Kuhn und A. Bassermann, *Helv. chim. Acta* **11**, 46 [1928], haben kürzlich für das Verhältnis $K_1:K_2$ der Dissoziationskonstanten der *o*-, *m*- und *p*-Phthalsäure (in 50-proz. Methylalkohol) die Werte 1000, 31 und 50 gefunden.

⁵⁴) *Ztschr. physikal. Chem.* **5**, 398 [1890].

⁵⁵) vergl. Frumkin, *Ztschr. physikal. Chem.* **109**, 34 [1924].

¹) vergl. *B.* **54**, 456 [1921], **55**, 75, 493, 2817 [1922], **56**, 2016 [1923], **58**, 2344 [1925], **59**, 1469 [1926].

nach dieser Richtung genügt es, auf die Ausführungen von E. Fischer²⁾ zu verweisen, welche die Sachlage treffend kennzeichnen. Ein großes Rätsel blieb aber bis jetzt das Verhalten der Verbindung zu Alkalien und zu Fehlingscher Lösung, worauf ich in den neueren „Mitteilungen VI und VII“ (S. 2361 und 1473) etwas genauer einging; bei meinem Ausspruch (l. c.): „Das Doppellacton unterscheidet sich dadurch in höchst auffallender Weise von allen analog konstituierten Substanzen der Zuckergruppe“, hatte ich allerdings übersehen, daß eine gegenteilige Angabe vorlag; nach Peirce³⁾ soll das Doppellacton seiner „*d*- α -Mannooctaric acid“ ebenfalls „kräftig“ Fehlingsche Lösung reduzieren; dies gelangte erst im Juli 1927 zu meiner Kenntnis gelegentlich eines — durch andere Gründe veranlaßten — Briefwechsels mit Hudson (Washington)⁴⁾; G. Peirce gewann seine Säure auf folgendem Wege: *d*-Mannoheptose + HCN \rightarrow *d*-Manno-octonsäure $\xrightarrow{\text{NO}_3\text{H}}$ III, wobei die Stellung von H und OH am mit * bezeichneten C ge-



folgt wird aus der optischen Inaktivität des Produktes. Andererseits hatte aber Aug. Wingler im Jahre 1921 auf meine Veranlassung *l*-Mannohepturonsäure⁵⁾ (IV) mit Blausäure behandelt und dabei eine ebenfalls optisch inaktive „ α -Galaoctanhexoldisäure“ erhalten⁶⁾, welche zweifellos identisch sein muß mit der Säure von Peirce⁷⁾, obwohl Wingler seinerseits eine Reaktion mit „Fehling“ ausdrücklich verneint. Durch dieses zufällige Zusammentreffen äußerer Umstände war es mir aber jetzt leicht möglich, eine sichere Entscheidung zwischen den beiden sich widersprechenden Behauptungen zu treffen: Sowohl eine von Wingler überlassene, als eine neuerdings von mir selbst bereitete Probe des reinen Doppellactons der α -Galaoctanhexoldisäure erzeugte in Fehlingscher Lösung keine Spur von Reduktion, wenn das Doppellacton selbst vorher in Kalilauge gelöst worden war. Demnach bleibt die Sonder-

²⁾ B. 27, 3227 [1894]; s. namentlich auch S. 3228 den Schlußsatz des betr. Abschnittes.

³⁾ Journ. biol. Chem. 23, 337 [1915].

⁴⁾ Nebenbei wurde ich hierdurch auch belehrt, daß meine Auffassung (B. 55, 78, Anm. 2 [1922]) betr. „entgegengesetzter Lage der beiden Lactonringe“ im Doppellacton der *l*-Mannozuckersäure unrichtig war: Beide Ringe liegen vielmehr links von der C-Kette, wenn jeweils der entsprechende End-Kohlenstoff an die Spitze gestellt wird; folglich muß nach Hudsons Regel eine außergewöhnlich hohe Linksdrehung vorhanden sein.

⁵⁾ B. 55, 85, 86 [1922].

⁶⁾ B. 55, 493 [1922].

⁷⁾ Vermutlich war mir die Publikation von Peirce früher ganz entgangen dadurch, daß im Jahre 1915 wegen des Krieges das einschlägige Heft vom „Journ. biol. Chem.“ gar nicht in meine Hände kam, und im Jahre 1921 habe ich dann versäumt, nachzusehen, ob Winglers Säure nicht schon auf anderem Wege gewonnen war. Winglers Arbeit behält aber trotzdem ihren vollen Wert, weil sie eine weit eingehendere Charakterisierung der bezeichneten 2-basischen Säure und ihrer Derivate bringt.

stellung der Mannozuckersäure völlig aufrecht erhalten! Wie ist aber die gegenteilige Angabe von Peirce zu erklären, dessen sonstige Mitteilungen strenge Logik und eine gute Beobachtungsgabe erkennen lassen? Nach meinem Ermessen kommen dafür zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Ich erinnere mich bestimmt, daß Tollens gelegentlich betonte: „Die Säuren oder Lactone der Zuckergruppe müssen zuerst mit Alkali neutralisiert werden, ehe man sie mit „Fehling“ erwärmt; sonst kann eine abnorme Reduktion eintreten“; das betreffende Zitat vermag ich leider nicht mehr anzugeben; ich hielt es aber wegen der allgemeinen Bedeutung dieser Frage für erwünscht, den Sachverhalt im jetzigen Falle genau zahlenmäßig zu prüfen:

Meine „Fehling-Lösung“ bereite ich immer nach Soxhlet⁸⁾, so daß in 1 l Gesamt-Mischung 50 g NaOH, folglich in 1 ccm 0.05 g und in den zu jedem qualitativen Versuche benutzten 5 ccm je 0.25 g NaOH vorhanden sind; diese Menge Alkali würde 0.73 g Doppellacton $C_8H_{10}O_8$ binden können — also sehr viel —, so daß allerdings vom rein theoretischen Standpunkt aus eine vorherige Sättigung der zu prüfenden Substanz mit Alkali überflüssig erscheinen könnte; das Ergebnis der folgenden Versuche mahnt jedoch zur Vorsicht:

a) 5 ccm „Fehling“ + 0.1 g von Wingers Doppellacton, das vorher kalt gelöst war in 2 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH, und dessen Lösung mit wenigen Tropfen Wasser nachgespült wurde, dann 3 Min. in kochendem Wasser⁹⁾ → keine Spur von Reduktion.

b) 5 ccm „Fehling“ im Wasserbade angeheizt, dazu 0.1 g festes Doppellacton $C_8H_{10}O_8$, 3 Min. in kochendem Wasser → klare Auflösung, wieder ohne Reduktion.

c) Zur noch heißen Mischung b) weitere 0.1 g des gleichen Doppellactons gegeben und wieder 3 Min. in kochendem Wasser → jetzt deutliche, wenn auch sehr schwache Reduktion!

d) Behufs Vergleich wurden schließlich zur Mischung c) noch gegeben 0.02 g festes Mannozuckersäure-Doppellacton → bei nur 2 Min. weiterem Erhitzen sehr starke Reduktion, also ganz charakteristischer Unterschied!

Demnach wäre es möglich, daß die unrichtige Schlußfolgerung von Peirce veranlaßt wurde durch die Verwendung von freiem, festem Doppellacton; ich halte es aber für wenig wahrscheinlich, daß er eine so übermäßig große Menge von Substanz anwandte und vermute vielmehr das Vorliegen der Möglichkeit:

2. Peirce gewann seine zweibasische Säure durch Salpetersäure-Oxydation, bei welcher nach meinen reichlichen Erfahrungen immer Aldehyd- und Keton-säuren als Nebenprodukte auftreten; infolgedessen wird die von ihm zur Fehling-Probe verwendete Substanz noch einen kleinen Prozentsatz von solcher Beimengung enthalten und die beobachtete Reduktion bedingt haben.

Wenn nun die Mannozuckersäuren in so eigenartiger Weise höchst empfindlich sind gegen Alkalien und alkalische Kupfer-Lösung, so muß man annehmen, daß dieselben im Augenblick einer solchen Reaktion eine intramolekulare Umlagerung erleiden unter Neubildung eines Aldehyd- oder Keton-Radikals, denn ursprünglich kann keines von beiden vorhanden sein; dies wird bewiesen durch die treffliche Übereinstimmung meiner Analyse

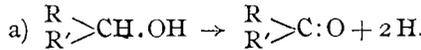
⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 296 [1880].

⁹⁾ Bei allen qualitativen Fehling-Proben soll man direktes Kochen vermeiden, weil dasselbe mit Rücksicht auf das jeweils verwendete kleine Flüssigkeitsvolumen eine allzugroße Konzentrations-Änderung zur Folge hat.

mit den späteren von E. Fischer und deren Abweichung von den für Aldehyd- und Keton-säuren berechneten Zahlen:

Doppellacton nach S.	C ₆ H ₈ O ₆	Ber. C 41.37, H 3.47.
Kiliani für <i>l</i> -Sbst.		Gef. „ 41.21, „ 3.69.
E. Fischer für <i>d</i> -Sbst.		„ „ 41.52, „ 3.64.
E. Fischer für <i>d,l</i> -Sbst.		„ „ 41.16, „ 3.84.
Dagegen Monolacton C ₆ H ₈ O ₆ einer Aldehyd-Säure		Ber. „ 40.89, „ 4.58.
Ferner Doppellacton C ₆ H ₄ O ₆ einer Keto-Säure		„ „ 41.85, „ 2.34.

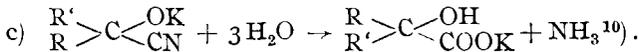
Daß nun beim Angriff des Alkalis eine Aldehyd-Gruppe entstehen sollte, dürfte auszuschließen sein, weil hierzu ein endständiges Carboxyl verwendet werden müßte; also bleibt nur zu erörtern die Möglichkeit einer Ketonisierung, die vorläufig auszudrücken wäre durch das abgekürzte Schema:



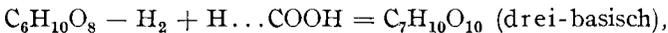
Bezeichnet man in der Formel der Mannozuckersäure die vier zwischen den Carboxylen liegenden C-Atome der Reihe nach mit $\alpha, \beta, \beta', \alpha'$, so ergibt sich, daß für die eben erwähnte Umwandlung die Stellung α gleich ist α' und $\beta = \beta'$, d. h. es sind nur zwei Fälle möglich, und die Frage, ob der Angriff des Alkalis an einem α - oder β -C erfolgt, mußte sich beantworten lassen durch Zugabe von Cyankalium zur Reaktionsmischung, wobei zu erwarten war:



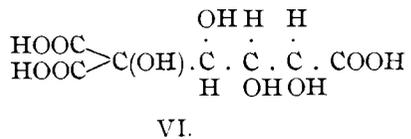
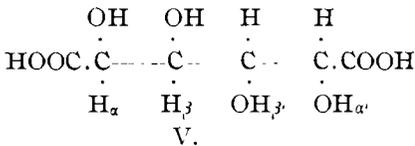
und



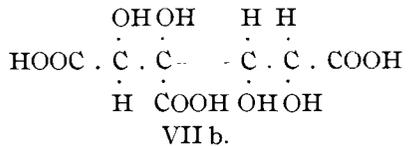
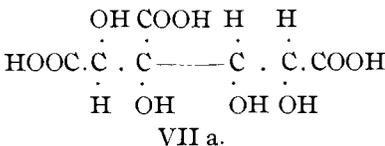
Die Vorgänge a, b und c möglichst kurz zusammengefaßt und bezogen auf die Anfangsformel der 2-basischen Mannozuckersäure ergeben dann die Gleichung:



und die Anwendung dieses Ideenganges auf die ursprüngliche Strukturformel V führt zum Schluß, daß beim Angriff eines α -C (welcher dadurch



seine Asymmetrie verliert) nur ein Produkt VI entstehen kann, d. i. das Spiegelbild der 3-basischen Säure, welche Düll unter meiner Leitung durch Oxydation der „Lävulose-carbonsäure“ dargestellt hatte¹¹⁾. Erfolgt dagegen der Angriff an einem β -C, so bleibt dieser asymmetrisch, und es sind zwei bisher unbekannte Säuren VIIa und VIIb zu erwarten.



¹⁰⁾ vergl. hierzu Rupp, Arch. Pharm. 251, 554 [1913].

¹¹⁾ B. 24, 348 [1891].

Demnach hatte ich in erster Linie festzustellen, ob unter den angedeuteten Bedingungen eine 3-basische Säure entsteht, und ob diese einige Ähnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt der „Lävulose-carbonsäure“ zeigt; war letzteres nicht der Fall, so mußte man annehmen, daß der Angriff des Alkalis an einem β -C einsetzt, wofür dann vermutlich ein endgültiger Beweis zu erbringen war durch Reduktion der 3-basischen Säure mittels Jodwasserstoffs; hierbei sollte schließlich erhalten werden die Butan- α, β, δ -tricarbonsäure, $C_7H_{10}O_6 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, von bekannten Eigenschaften.

Dabei bleibt aber noch eine wichtige Grundfrage zu beantworten: Wohin kommen die 2 H, welche behufs Ketonisierung aus dem Molekül der Mannozuckersäure austreten müssen? Von einer Wasserstoff-Entwicklung ist bei der Reaktion keine Spur zu sehen, und ich vermutete deshalb, daß hier ein Analogon der Osazon-Bildung vorläge; wie bei letzterer nebenbei 1 Mol. Phenyl-hydrazin durch den verfügbar werdenden Wasserstoff verwandelt wird in Anilin + NH_3 , so könnte in meinem Falle gelten:



Bei einem unten zu beschreibenden, mit größter Sorgfalt durchgeführten Versuch konnte ich jedoch kein Methylamin entdecken, und es muß deshalb nach einem Reduktionsprodukt der Mannozuckersäure gefahndet werden, über dessen Natur schwer von vornherein eine bestimmte Vermutung ausgesprochen werden kann. Andererseits steht aber sicher fest, daß tatsächlich eine 3-basische Säure gebildet wird, und daß diese in ihren Eigenschaften wesentlich abweicht von der Säure Dülls; folglich wird ein β -Kohlenstoff den Angriffspunkt für das Alkali bilden.

Versuche: A g reinstes Doppellacton der *l*-Mannozuckersäure werden im Kolben übergossen mit der 9.5-fachen Menge Wasser, dazu gibt man langsam in kleinen Portionen innerhalb 20–30 Min. $9.5 \times A$ ccm *n*-Kalilauge und erst nach $7\frac{1}{2}$ Stdn.¹²⁾ auf je 1 Mol.-Gew. Doppellacton 2 Mol.-Gew. des käuflichen, rund 90-proz. Cyankaliums, welches beim Umschwenken sofort in Lösung geht; diese Mischung bleibt (unter gutem Kork-Verschluß) 7–8 Tage bei Zimmer-Temperatur stehen; sie ist anfangs gelb, wird aber allmählich fast farblos; schon nach 10–12 Stdn. findet sich im Luftraum des Kolbens reichlich alkalisch reagierendes Gas.

Behufs Prüfung auf Methylamin wurde nun eine solche Mischung (bereitet aus 11.9 g Doppellacton) am Schluß übertragen in einen Vakuum-Destillationskolben, dessen Vorlage mit einem Überschuß von Salzsäure beschickt, letztere gut mit Eis gekühlt und der Destillationskolben im Wasserbade bis auf 35° erwärmt; schon bei 26° erfolgte lebhafte Blasen-Bildung in der erwärmten Mischung und dann Nebel-Bildung in der Vorlage, während im ganzen nur sehr wenig Flüssigkeit überdestillierte. Schließlich wurde der Inhalt der Vorlage auf dem Wasserbade verdampft, der kristallisierte Rückstand bei 100° getrocknet und sein Chlor-Gehalt bestimmt:

Ber. Cl für $CH_3 \cdot NH_2$, HCl 52.53, für NH_4Cl 66.28. Gef. Cl 66.50.

Also war nur Ammoniak überdestilliert.

In allen übrigen Fällen wurde die Reaktionsmischung (nach vorschriftsmäßiger 7–8-tägiger Aufbewahrung) zunächst 5–6 Stdn. in lebhaft kochen-

¹²⁾ B. 59, 1474, unter I [1926].

dem Wasser (im offenen Kolben ohne Rückfluß!) erhitzt, um das entstandene Cyanhydrin unter Vermittlung des nebenbei entstandenen KOH möglichst vollständig zu hydrolysieren; hierbei entweicht reichlich Ammoniak, die Lösung bleibt aber farblos oder zeigt höchstens eine Andeutung von leicht gelber Farbe; dann wird auf dem Wasserbade verdampft bis rund $3 \times A$ g, um die letzten Reste des Ammoniaks zu beseitigen¹³⁾. Den Rückstand verdünnt man mit $2 \times A$ ccm Wasser, fügt langsam unter kräftigem Rühren so viel 50-proz. Essigsäure hinzu, als dem gesamten vorhandenen Kalium entspricht (hierbei Vorsicht! neben CO_2 entweicht auch noch etwas HCN), und läßt etwa 2 Stdn. (bei zeitweisem Umrühren) unter dem Abzug stehen, damit HCN möglichst ganz verdunstet; hierauf wird eine Chlorcalcium-Lösung 1:1, ber. aus $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} : 1.5\text{CaCl}_2$, eingerührt und der massenhaft ausfallende amorphe Calciumsalz-Niederschlag I erst nach 12 Stdn. abgesaugt unter reichlichem Waschen mit 20-proz. Alkohol, bis im Filtrat kein Chlor mehr zu erkennen ist; dieser auf Ton getrocknete Niederschlag kann trotzdem noch etwas Chlormetall einschließen, ist aber doch leicht davon zu befreien, indem man ihn verreibt, im Kolben mit 20-proz. Alkohol übergießt, nach einigen Stunden neuerdings absaugt und mit 20-proz. Alkohol nachwäscht. In dem ersten Haupt-Filtrat erzeugt das unvermeidliche große Volumen des Wasch-Alkohols regelmäßig einen voluminösen, seinem Gewicht nach jedoch relativ geringen Calciumsalz-Niederschlag II, dessen Zusammensetzung nicht wesentlich abzuweichen scheint von I; aufzuklären bleibt aber noch, welche organischen Substanzen das Filtrat vom Niederschlag II enthält; in dieser Lösung müßte wohl ein Hydrierungsprodukt der Mannozykensäure stecken, wenn (gemäß der theoretischen Einleitung) ein solches überhaupt gebildet wird; die Verarbeitung des (an KCl reichen) Gemisches bereitet aber wesentliche Schwierigkeiten; erwähnenswert erscheint vorläufig nur, daß mit Phenylhydrazin (als Abscheidungsmittel) nichts zu erreichen ist, sowohl in der Kälte als beim Erhitzen im Wasserbade.

Obiger Niederschlag I ist stark wasserhaltig und nimmt an der Luft erst innerhalb einiger Tage konstantes Gewicht an; eine bei 100° getrocknete

¹³⁾ Gleich beim ersten einschlägigen Versuche (mit etwa 10 g Doppellacton) machte ich eine überraschende Entdeckung: Aus der nach obiger Vorschrift behandelten und konzentrierten Mischung schied sich über Nacht rund 1 g von kleinen, derben, tetraederähnlichen Kryställchen ab, schwerlöslich in kaltem Wasser, trotz langen Auswaschen am Schlusse noch schwach alkalisch reagierend, leichter löslich in heißem Wasser, aber schwierig unzu krystallisieren, d. h. aus solcher heißer Lösung nur sehr unvollständig zurückgewinnbar; eine Kalium-Bestimmung paßte auf keine der von mir für wahrscheinlich gehaltenen Formeln, bis eine zufällige Beobachtung mich lehrte, daß dieses Salz neben Kalium ziemlich viel Aluminium enthält, und daß es sehr wahrscheinlich die Formel $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_{10})_3\text{Al}_2\text{K}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wobei der Aluminium-Gehalt bedingt wurde durch die Anwendung einer *n*-Lauge, welche schon über ein Jahr in der Vorratsflasche aufbewahrt worden war. Ich habe dann später viel Zeit und Mühe darauf verwandt, dieses sehr charakteristische Salz in größeren Mengen zu bekommen — leider vergeblich! So habe ich z. B. eine *n*-Kalilauge absichtlich mit reinem Aluminiumhydroxyd gesättigt, und diese zur vorschriftsmäßigen Auflösuug des Doppellactons (unter nachträglichem Zusatz von KCN) benutzt; ferner habe ich, sobald mir eine etwas größere Menge der reinen Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ zur Verfügung stand, diese zu $\frac{2}{3}$ mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ und zu $\frac{1}{3}$ mit KOH neutralisiert und ähnliches mehr. — In keinem Falle konnte ich aber das oben ange deutete Al-K-Salz in befriedigender Ausbeute gewinnen.

Probe enthält regelmäßig rund 19% Ca, wodurch schon das Vorliegen einer 3-basischen Säure $C_7H_{10}O_{10}$ angedeutet wird.

Ber. für $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3$. Ca 19.32, für $C_6H_8O_8Ca$ (zuckersaures Ca) Ca 16.14.

Trotzdem enthält aber dieses Rohprodukt noch annähernd 10% *l*-Mannozuckersäure (als Calciumsalz), deren Abtrennung in folgender Weise gelingt: In einer kleinen Probe vom Niederschlag I wird das Calcium bestimmt, dann die Hauptmenge im Kolben in der ber. Menge 2-n. ClH (kalt) gelöst, dazu allmählich in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschwenken $\frac{3}{4}$ der auf die Salzsäure berechneten Natriumacetat-Lösung 1:2.82 (d. h. kalt gesättigt!) gegeben, wodurch ein voluminöser Niederschlag A entsteht, welcher sich innerhalb 24–36 Stdn. gut absetzt, dabei mehr kuglig-körnig und dadurch leichter absaugbar wird; er ist wieder mit 20-proz. Alkohol auszuwaschen. Verdunstet man dann das Filtrat vom Niederschlag A bei 35° auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens, so bilden sich dabei derbe, harte Krystallkrusten a die aus *l*-mannozuckersaurem Calcium bestehen:

0.3245 g lufttr. Kryst. a bei 105°: 0.0435 g H_2O , dann beim Glühen: 0.0567 g CaO. $C_6H_8O_8Ca + 4 H_2O$. Ber. 2 H_2O 11.25, Ca 12.52. Gef. 2 H_2O 13.34, Ca 12.49.

Die Hauptmenge von a, mittels Oxalsäure-Lösung in die Säure verwandelt, lieferte nach entsprechender Verdunstung leicht eine starke Krystallisation von *l*-Mannozuckersäure-Doppellacton, identifiziert durch Krystallwasser-Gehalt (17%), Schmelzpunkt, Drehung und Verhalten zu „Fehling“.

Eine weitere, aber wesentlich kleinere Menge des gleichen unveränderten Ausgangsmaterials krystallisiert noch aus, wenn man obigen Niederschlag A ebenfalls mit Oxalsäure in die Säure überführt und deren Lösung bei 35° zum dünnen Sirup verdunstet. Die von dieser Krystallisation abgesaugte Mutterlauge enthält nun das Hauptprodukt, die gesuchte dreibasische Säure; dieselbe reduziert nicht Fehlings Lösung; sie wurde bisher lediglich als dicker Sirup erhalten, in welchem nur eine minimale Andeutung von Krystallisation zu beobachten ist, der ferner bei Aufbewahrung über Schwefelsäure sich mit einer amorphen Haut bedeckt, nachher aber an der Luft alsbald wieder haut-frei und dickflüssig wird. Der Beweis für die erwartete Formel $C_7H_{10}O_{10}$ mit 3 COOH ist jedoch leicht zu erbringen durch die Analyse des Calciumsalzes und besonders des sehr charakteristischen basischen Kupfersalzes.

I. Calciumsalz: 1.4 g Säure-Sirup, ohne Erwärmen neutralisiert mit *n*-KOH, verdünnt auf 40 ccm, hierzu die der verbrauchten Lauge äquivalente Menge $CaCl_2 + 6H_2O$ in Lösung 1:1 → voluminöser, amorpher Niederschlag, bei mehrtägigem Stehenlassen nicht in Krystalle verwandelt, jedoch leicht absaugbar, gewaschen mit 20-proz. Alkohol (der im Filtrat nur schwache Trübung erzeugt), an der Luft langsam konstantes Gewicht annehmend, dann aber eine Anzahl von Tagen konstant bleibend.

0.3704 g lufttr. Salz bei 105°: 0.075 g H_2O , dann beim Glühen 0.0796 g CaO. $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 9 H_2O$. Ber. H_2O 20.67, Ca 15.32. Gef. H_2O 20.25, Ca 15.36.

Drehung der Säure: 0.229 g bei 105° getr. Calciumsalz, gelöst in ClH und verdünnt auf 15.8 ccm, im 2-dm-Rohr: $\alpha = -0.54^\circ$, folglich $[\alpha]_D$, bezogen auf die ber. 0.187 g $C_7H_{10}O_{10} = -22.8^\circ$.

II. Kupfersalz: Je 1 g mäßig dicker Säure-Sirup wird durch Umrühren aufgenommen in 14–15 ccm einer kalt gesättigten Kupfer-acetat-Lösung, in den ersten Stunden keine Veränderung sichtbar, erst innerhalb 12 Stdn. allmählich feinkörniger, hellblauer Niederschlag ohne erkennbare Einzelstruktur, in weiteren 24 Stdn. verschwinden

aber diese Körnchen ganz und werden ersetzt durch eine reichliche Menge von mikroskopisch-derben, hellblauen Säulchen, meist zu Rosetten vereinigt, jetzt abgesaugt unter Waschen mit Wasser.

0.2552 g lufttr. Salz bei 105° (grün werdend): rasch 0.0742 g H₂O, dann bei vorsichtigem Glühen unter ruhigem Verglimmen 0.074 g CuO.

(C₇H₇O₁₀)₂Cu₃, Cu(OH)₂ + 18 H₂O. Ber. H₂O 29.09, Cu 22.81. Gef. H₂O 29.08, Cu 23.16.

Das Salz ist leicht unkrystallisierbar unter interessanten Erscheinungen: 0.605 g lufttr. Salz + ber. n-ClH, bei schwachem Erwärmen klare Lösung (blau), nach dem Erkalten + ber. Natriumacetat 1 : 2.82, erst nach 1 1/2 Stdn. Beginn einer Trübung, diese rasch zunehmend, zunächst wieder nur strukturlose Körnchen, diese aber in 24 bis 36 Stdn. abermals umgewandelt in mikroskopisch-derbe Säulchen (mit 28.83% H₂O und 22.96% Cu).

6.441 mg bei 105° getr. Salz: 4.940 mg CO₂, 1.61 mg H₂O.

(C₇H₇O₁₀)₂Cu₃, Cu(OH)₂. Ber. C 21.25, H 2.04. Gef. C 20.92, H 2.80.

Wenn, gemäß der Theorie (s. Einleitung!), tatsächlich ein Gemenge von zwei Säuren C₇H₁₀O₁₀ vorliegt, so müssen deren Kupfersalze sich unter obigen Bedingungen ganz gleich verhalten denn die Ausbeute an solchem Salz ist eine vorzügliche.

Mit Dülls $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraoxy-butan- α, α, δ -tricarbonsäure (aus „Lävulose-carbonsäure“) zeigt die neue Säure keinerlei Ähnlichkeit, sie wird also ein Carboxyl in β -Stellung enthalten.

Unterscheidungs-Merkmale

(vergl. den zugehörigen späteren Abschnitt):

α, β, δ -Tricarbonsäure:	Neue Säure:
1) Säure: krystallisiert leicht in derben Tafeln oder Säulen	bisher amorph
2) Drehung = 0° oder mindestens minimal	---22.8°
3) Calciumsalz: sehr leicht und schön krystallisierend	ohne erkennbare Krystallform, obwohl Krystall-Wasser enthaltend
4) Kupfersalz: normale Formel	basisch
5) Dikaliumsalz (C ₇ H ₈ O ₁₀ K ₂): sehr gut krystallisierend	Krystallisat.-Versuche vergeblich

Den in der Einleitung angedeuteten Reduktionsversuch mit JH habe ich begonnen, aber noch nicht befriedigend beenden können.

Anhang: Behufs Vergleich mit der *l*-Mannozuckersäure hielt ich es für ratsam auch andere Lactone der Zuckergruppe, darunter ganz besonders Wingers Doppel-lacton C₈H₁₀O₈ unter genau gleichen Bedingungen (als Kaliumsalze) mit Cyankalium zu behandeln; dazu benutzte ich außer dem letztgenannten noch Metasaccharin, sowie das Monolacton der *d*-Zuckersäure: In keinem Falle war Entwicklung von NH₃ zu beobachten, und in allen 3 Fällen war die Ausgangssubstanz ohne jede Schwierigkeit quantitativ zurückzugewinnen.

II. Darstellung von *l*-Mannozuckersäure, „Lävulose-carbonsäure“ und Dülls dreibasischer Säure.

1) *l*-Mannozuckersäure: Die oben gegebene Vorschrift für die Gewinnung der neuen 3-basischen Säure hat sich erst allmählich aus einer Anzahl von Einzelversuchen entwickelt, was den Verbrauch einer ziemlich großen Menge von *l*-Arabinose¹⁴⁾ bedingte, die auf *l*-Mannonsäure-lacton

¹⁴⁾ Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, sowie der „Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft“ bin ich für gewährte Hilfe zu lebhaftem Danke verpflichtet.

verarbeitet werden mußte, um letzteres zur entsprechenden Zuckersäure oxydieren zu können. Zu letzterem Zweck bediente ich mich anfänglich meines neueren Verfahrens mit konz. Salpetersäure bei Zimmer-Temperatur¹⁵⁾, war aber sehr unangenehm überrascht, daß jetzt die Gesamtausbeute an Doppellacton regelmäßig wesentlich kleiner ausfiel als l. c. (52.8%), bis mir durch genauere Temperatur-Messungen der Grund für den Unterschied klar wurde: die Versuche l. c. hatte ich im Sommer 1920 ausgeführt, die neueren dagegen in Wintermonaten; damals war die Temperatur über Nacht nicht allzusehr unter das Tagesmittel gesunken, jetzt, wo sich überdies mein Arbeitsraum im tiefergelegenen Erdgeschoß befindet, trat über Nacht erhebliche Abkühlung ein; folglich wird man allgemein bei Anwendung meines l. c. beschriebenen Oxydations-Verfahrens auf diesen Punkt zu achten haben!

Im jetzigen besonderen Falle war es mir aber mehrfach auch wichtig, eine neue Menge Doppellacton möglichst rasch zu erhalten, was Anlaß gab, folgende neue Vorschrift auszuarbeiten: A g reinstes *l*-Mannonlacton (höchstens 20 g in einer Portion) + $2 \times A$ ccm verd. Salpetersäure, spez. Gew. 1.2, im Kolben im Wasserbade auf 50°, Beginn der Oxydation meist erst nach 6–7 Stdn., nach insgesamt 22–24 Stdn. beendet, dann bei Verarbeitung größerer Mengen die einzelnen Portionen vereinigt, in Schale bei 50° verdunstet bis $2 \times A$ g, nach dem Erkalten durch Reiben oder, wenn möglich, durch Impfung mit Doppellacton die Krystallisation angeregt, die aber dann ganz wesentlich verstärkt wird durch mindestens 2-stdg. Kühlung mit Eis, nachher die Krystalle abgesaugt, gewaschen mit möglichst wenig Wasser und scharf abgepreßt; diese Krystallisation I beträgt in der Regel rund 30% d. Th. und ist (bei richtiger Arbeit) frei von Oxalsäure. Die Mutterlauge von I, bei 50° verdunstet bis $1.2 \times A$, liefert durch neue Eiskühlung Krystallisation II, meist 16–18% d. Th.; was nun noch von Doppellacton in der Mutterlauge von II steckt, wird hauptsächlich in Lösung gehalten durch die vorhandene unverbrauchte Salpetersäure; entfernt man diese mittels Äthers¹⁶⁾, so kann man nachher leicht eine Krystallisation III gewinnen; II sowie III enthalten in der Regel Spuren von Oxalsäure; I + II + III betragen regelmäßig 52–55% d. Th., eine weitere Steigerung der Ausbeute dürfte nach meinen vielseitigen Versuchen kaum möglich sein.

Letzte Reinigung des Produktes sehr einfach: n g rohes Doppellacton werden mit $0.75 \times n$ ccm Wasser in einer Schale ohne Erwärmen angerührt, nach 1 Stde. saugt man ab und wäscht mit Minimum von Wasser; die abgesaugte Flüssigkeit enthält die kleine Menge Oxalsäure, welche dem Rohprodukt beigemischt war, sowie Reste von Salpetersäure und sirupöser Mutterlauge-Substanz.¹

2. „Lävulose-carbonsäure“ und $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraoxy-butan- α, α, δ -tricarbonsäure.

Zum Vergleich mit meiner neuen Säure $C_7H_{10}O_{10}$ brauchte ich eine Probe von Dülls 3-basischer Säure, und die sehr kleinen Reste, welche ich noch vom Jahre 1891 besaß, erschienen in Bezug auf ihre Beschaffenheit nicht mehr ganz einwandfrei, so daß ich eine Neudarstellung in Angriff

¹⁵⁾ B. 54, 465 [1921].

¹⁶⁾ B. 55, 2817 [1922].

nehmen mußte; Voraussetzung hierfür war aber die ebenfalls neue Beschaffung von „Lävulosecarbonsäure“, und nach beiden Richtungen ergab sich bald, daß die alten Angaben von 1885, 1890¹⁷⁾ und 1891 mehrfacher Verbesserung und Ergänzung bedurften.

Im Jahre 1885 gehörte krystallisierte Lävulose zu den seltensten Substanzen, und ich benutzte deshalb einfach den rohen Sirup, welchen man aus Inulin durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhält (natürlich nach Beseitigung der Schwefelsäure); trotzdem gelang damals die Absonderung des krystallisierten Cyanhydrins ganz gut, desgleichen später bei Düll, und grundsätzlich in gleicher Weise arbeitete auch R. Stahel in E. Fischers Institut¹⁸⁾; Stahel verbesserte nur das von mir für die Hydrolyse des Cyanhydrins empfohlene Verfahren, indem er die überschüssige Salzsäure im Vakuum abdestillierte. Für meinen jetzigen Zweck stand mir die ganz reine, schön krystallisierte Lävulose von E. Merck zur Verfügung; ich erhielt auch alsbald eine sehr ausgiebige, prächtige Krystallisation des Cyanhydrins, aber trotz des von mir schon 1885 vorgeschriebenen raschen Arbeitens verwandelten sich die Krystalle auf der Nutsche innerhalb weniger Minuten in einen zähen Sirup! Es hat demnach den Anschein, daß die Beimengungen des früher verwandten rohen Zuckers direkt konservierend wirkten auf das damals gewonnene Cyanhydrin.

Die Unsicherheit, welche demgemäß dem Verfahren bei Verwendung reiner Lävulose anhaftet, veranlaßte mich sofort, ganz auf die Abscheidung des Cyanhydrins zu verzichten und in folgender Weise zu arbeiten: Die krystallisierte Lävulose wird in einer Flasche (deren Rauminhalt nicht zu knapp sein darf) in der gleichen Menge Wasser gelöst, dann fügt man 1.2× berechnete 20—30-proz. Blausäure (von genau bestimmten Gehalt) hinzu, kühlt 10 Min. mit Eiswasser, versetzt erst jetzt mit einer kleinen Menge Ammoniak (etwa 10-proz.) und läßt im Eiswasser stehen, ohne dasselbe zu erneuern, unter diesen Bedingungen krystallisiert kein Cyanhydrin aus, die Lösung ist nach 3 Stdn. noch farblos, nach 6 Stdn. hellrot, später dunkelrot; nach etwa 24 Stdn. ist das Kühlwasser entbehrlich geworden, nach insgesamt 5—6 Tagen wird die Mischung unter kräftiger Eiskühlung gesättigt mit ClH-Gas (wobei erhebliche Volumen-Vermehrung!), bis starke ClH-Nebel auftreten; nach weiteren 24 Stdn. ist die Hydrolyse beendet, nun wird die überschüssige Salzsäure im Vakuum abdestilliert (aufzufangen in gut gekühlter Vorlage mit Kalilauge 1:1), aus dem Rückstand das Ammoniak vertrieben mittels Barythydrats, das Barium gefällt durch Schwefelsäure und endlich das Chlor durch Silbercarbonat; jetzt müssen aber behufs Abscheidung des Hauptproduktes die organischen Säuren verwandelt werden in Brucin-Salze, von welchen das der „Lävulose-carbonsäure“ vorzüglich krystallisiert (Ausbeute an Rohsalz bis zu 50% d. Th.), dasselbe muß aber für den späteren Zweck mindestens 2-mal (zuletzt unter Zusatz von Blutkohle) aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden, damit später das gewünschte Lävulose-carbonsäure-lacton glatt auskrystallisiert; Schmp. des reinen, wasser-freien Brucin-Salzes 162⁰.

0.4411 g lufttr. Salz bei 100⁰ 0.0448 g H₂O.

C₇H₁₄O₈ + 1 Brucin + 4 H₂O. Ber. H₂O 10.41. Gef. H₂O 10.16.

¹⁷⁾ B. 23, 449 [1890].

¹⁸⁾ Dissertat., Würzburg 1891, S. 33.

Nun folgt: reinstes Brucin-Salz + Ba(OH)₂ → Ba-Salz¹⁹⁾; dieses + Oxalsäure²⁰⁾ → Säure, deren Lösung bis zum Sirup verdampft bei kräftigem Rühren in der Regel sofort zu erstarren beginnt unter Ausscheidung des Lävulose-carbonsäure-lactons; das im Vakuum über Schwefelsäure völlig ausgetrocknete Material ist direkt brauchbar zur Oxydation mit Salpetersäure; eine weitere Reinigung war aber nötig zur Bestimmung der früher nicht ermittelten Drehung:

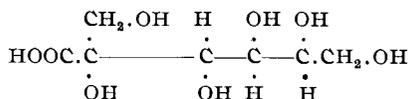
Hierzu werden n g Rohprodukt ohne Erwärmen gelöst in 5 × n ccm 85-proz. Alkohol, dann gibt man allmählich 7.5 × n ccm gewöhnlichen Äther hinzu → gelber oder hellrot gefärbter Niederschlag, der bei kräftigem Umschwenken rasch an der Wand festklebt; nach völliger Klärung (in einigen Stdn.) wird die jetzt farblose Lösung abgegossen, der Äther über Schwefelsäure und nachher Alkohol nebst Wasser auf dem Wasserbade bei 35° verdunstet; es entstehen derbe Krusten des reinen Lactons.

0.4364 g exsiccator-trocknes Lacton in 15.9 ccm Wasser, l = 1, dann α = + 2° (auch nach 2 Stdn.), folglich [α]_D = + 72.9°. Diese Rechts-Drehung verschwindet ganz, wenn man solches Lacton in wäßriger Hydrazin-Lösung aufnimmt und 24 Stdn. später im Polarimeter prüft; ob eine ablesbare Linksdrehung vorliegt, muß noch ermittelt werden, sobald ich das Lävulose-carbonsäure-hydrazid ganz rein gewonnen habe.

Oxydation zur dreibasischen Säure C₇H₁₀O₁₀: Für 1 Mol. C₇H₁₄O₈ → C₇H₁₀O₁₀ sind nötig 4 At. O, entsprechend für 1 g Lacton C₇H₁₂O₇ 2.496 g = 2.08 ccm NO₃H (d = 1.2), folglich hatte Düll (l. c.) mit „2 Gew.-Tln.“ solcher Säure zu wenig angewandt; ferner gewinnt das ganze Verfahren eine zuverlässigere und bessere Form, wenn man es in nachstehender Weise zur Ausführung bringt:

n g rohen festen Lävulose-carbonsäure-lactons werden im Kolben zunächst ohne Erwärmen in 3 × n ccm NO₃H (d = 1.2) gelöst, dann im Wasserbade etwa 20 Stdn. auf 45° und noch 8–9 Stdn. auf 65° erwärmt, schließlich verdünnt man mit n ccm Wasser und gibt allmählich 0.3 × n g CaCO₃ hinzu behufs Beseitigung der Oxalsäure; die Lösung (jetzt schon ziemlich viel Ca enthaltend) wird nach einigem Stehen abfiltriert und weiter allmählich mit 0.7 × n g CaCO₃ versetzt, die noch bis auf kleinen Rest gelöst werden; jetzt erst erhitzt man in kochendem Wasser längere Zeit unter Zugabe von noch mehr CaCO₃ (etwa 0.15 × n g); es entsteht ein grobkörniger Calciumsalz-Niederschlag unter starker Rotfärbung der (merklich sauer bleibenden) Lösung; am Schluß wird die erkaltete Mischung mit 2 × n ccm 50-proz. Alkohol versetzt und der hierdurch wesentlich vermehrte Niederschlag nach mehrstündigem Stehenlassen abgesaugt unter Nachwaschen mit 20-proz. Alkohol. In einer Probe des luft-trocknen Calciumsalzes wird das Calcium bestimmt, die Hauptmenge (nebenbei CaCO₃ enthaltend!)

¹⁹⁾ Das Bariumsalz vermochte ich auf keinerlei Weise zum Krystallisieren zu bringen, was neuerdings gegen Nefs Annahme betr. größter Ähnlichkeit zwischen Lävulose-carbonsäure und d-Gluconsäure spricht, vergl. auch B. 55, 2826 [1922]. — Jedenfalls ist es jetzt im höchsten Grade wahrscheinlich, daß der Lävulose-carbonsäure die Konfiguration:



zukommt.

²⁰⁾ siehe S. 1166 ff. unter Abschnitt III.

allmählich mit der hieraus berechneten 2-n. Salzsäure versetzt und ganz gelöst; fügt man jetzt so viel Natriumacetat-Lösung 1:2.82 hinzu, als der verwendeten Salzsäure entspricht, so entsteht sofort wieder ein voluminöser, amorpher Niederschlag, den man nach etwa 24 Stdu. absaugt und mit 20-proz. Alkohol auswäscht, wodurch eine Anreicherung an dem Calciumsalz der gewünschten 3-basischen Säure erreicht wird; bei sinngemäßer nochmaliger, oder wenn nötig 2-maliger, Wiederholung dieser Reinigung zeigt endlich das Calciumsalz eine Eigenschaft, welche im Jahre 1891 nicht erkannt wurde: Der anfänglich amorphe Niederschlag verwandelt sich im Laufe einiger Stunden in derbe, zu Krusten vereinigte Krystallkörner²¹⁾.

Die Zusammensetzung des reinen Salzes entspricht den Angaben von Düll: 0.2388 g lufttr. Salz bei 100°: 0.0355 g H₂O, dann 0.0549 g CaO.

(C₇H₇O₁₀)₂Ca₃ + 6 H₂O. Ber. H₂O 14.80, Ca 16.46. Gef. H₂O 14.87, Ca 16.43.

Die freie α, β, γ, δ-Tetraoxy-butan-α, α, δ-tricarbonsäure, gewonnen aus solchem Calciumsalz mittels wäßriger Oxalsäure, krystallisiert aus ihrem Sirup sehr leicht in großen Tafeln oder Säulen; 1.277 g vakuumtrockne Säure in 15.7 ccm ließen im 2-dm-Rohr keine sicher ablesbare Drehung erkennen.

Besonders scharf unterscheidet sie sich auch von der dreibasischen Säure aus *l*-Mannozuckersäure durch ihr (unter genau gleichen Bedingungen erzeugtes) Kupfersalz: 0.543 g vakuumtrockne feste Säure + 11 ccm kalt gesättigter Kupferacetat-Lösung, nur im ersten Augenblick klare Lösung, kurz nachher wolkige Trübung, nach wenigen Minuten verdichtet zu starkem Niederschlag von zumeist derben Körnchen, zwischen denen ganz vereinzelt mikroskopische Täfelchen erkennbar, schon nach 1 Stde. Fällung beendet, der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag (ganz hellblau) nimmt an der Luft nur sehr langsam (in etwa 48 Stdn.) konstantes Gewicht an.

0.2934 g luft-konstantes Salz bei 105° (nicht grün werdend!) 0.016 g H₂O, dann bei vorsichtigem Glühen 0.0966 g CuO.

(C₇H₇O₁₀)₂Cu₃ + 2 H₂O. Ber. H₂O 4.94, Cu 26.17. Gef. H₂O 5.45, Cu 26.3.

Bezüglich des schön krystallisierten Dikaliumsalzes, C₇H₆O₁₀K₂, betonte Düll, daß es erst nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure konstantes Gewicht annimmt und dann [C₇H₆O₁₀K₂]₂ + 3 H₂O sein soll. Einfacher gestaltet sich die Sache, wenn man direkt das lufttrockne Salz analysiert:

0.2484 g lufttr. Salz bei 100° unter Schmelzen 0.022 g H₂O, dann mit Salzsäure verdampft und verglüht 0.0916 g KCl. — 0.3082 g lufttr. Salz: 0.1134 g KCl.

C₇H₆O₁₀K₂ + 4 H₂O (bei 100° Verlust von 2 H₂O). Ber. H₂O 8.96, K 19.44.

Gef. „ 8.86, „ 19.34, 19.30.

Die beiden in dieser Arbeit besprochenen 3-basischen Säuren C₇H₁₀O₁₀ unterscheiden sich also so wesentlich voneinander, daß es sich kaum um Spiegelbilder handeln kann; die Säure aus *l*-Mannozuckersäure wird demnach (gemäß früherer Erörterung) ein Carboxyl in β-Stellung enthalten.

III. Anwendung von Oxalsäure (statt Schwefelsäure) zur Bestimmung und Fällung des Bariums bei Salzen organischer Säuren.

Bariumsulfat bildet mit den Barium-Saccharinaten in ganz auffälliger Weise kolloidale Mischungen, so daß die Verarbeitung größerer Mengen

²¹⁾ Ähnliches fand ich in den letzten Jahren bei den Calciumsalzen der *d*-Zuckersäure, B. 54, 463, Anm. [1921], der *l*-Zuckersäure, B. 58, 2352 [1925], der Schleimsäure, ibid., und der *i*-Pentoxypimelinsäure, ibid., S. 2354, Anm.

dieser Salze auf die freien Saccharine erhebliche Schwierigkeiten bereiten kann²²⁾. Nach meinen vielfachen, in den letzten Jahren gemachten Beobachtungen gilt aber das Gleiche anscheinend für alle Polyoxy-säuren der Zuckergruppe, und dies wurde mir namentlich in unangenehmster Weise fühlbar bei der wiederholt durchgeführten Zerlegung von jeweils einigen hundert Gramm Bariumsulfat-Gemisch, wie man es regelmäßig bei der Hydrolyse der Zucker-Cyanhydrine mit Barythydrat erhält; l. c. wurde nun empfohlen, diesem Übelstände abzuweichen durch sofortigen Zusatz von $\frac{3}{4}$ der ber. Schwefelsäure (auf einmal!), den Rest derselben aber „vorsichtig“ tropfenweise unter ständigem Umrühren zuzufügen, bis plötzlich ein Zusammenballen des Bariumsulfats erfolgt; dies läßt sich zwar ausführen, hat jedoch zur Voraussetzung, daß ein festes Salz von bekanntem Barium-Gehalt vorliegt, oder daß man von einer gegebenen Lösung zuerst deren Volumen und dann in einer abgemessenen Probe das Barium bestimmt; ist aber das Niedersinken des Sulfats und damit die Klärung der Lösung gelungen, so begegnet man fast immer einer neuen Unannehmlichkeit beim Absaugen: Das Bariumsulfat backt auf der Filterfläche so fest zusammen, daß mir solche Filtration nebst annähernd quantitativer Auswaschung wiederholt mehrtägiges, geduldiges Zuwarten aufzwang.

Alle diese Übelstände fallen nun weg, wenn man die Schwefelsäure ersetzt durch Oxalsäure; freilich kann man in letzterem Falle das Ende der Fällung nicht wie bei der Schwefelsäure durch einfache Reagenrohr-Proben feststellen, weil auch bei quantitativem Verfahren am Schluß noch sowohl Ba als C_2O_4 spurenweise gelöst bleiben, deshalb muß man auch hier den Barium-Gehalt der zu zerlegenden Salze oder ihrer Lösung vorher ermitteln und die genau berechnete Menge der Oxalsäure anwenden; das Barium-Oxalat scheidet sich entweder direkt als derbes Krystallpulver ab, oder es verwandelt sich mindestens rasch (jedenfalls innerhalb 2—3 Stdn.) in ein solches, selbst wenn es im ersten Augenblick amorph-flockig ausfällt, weshalb nachher das Absaugen in kürzester Frist erledigt werden kann.

Ausführung. I. Barium-Bestimmung mittels Oxalsäure-Lösung 1 : 12, unter Zusatz von Alkohol; man verwendet allgemein rund $2 \times$ ber. $C_2O_4H_2$ behufs völliger Ausfällung des Bariums (während die Neigung zur Bildung eines sauren Salzes hier praktisch gleich Null ist); dem gleichen Zweck dient der nachträgliche Zusatz von so viel 95-proz. Alkohol, daß die fertige Mischung rund 50% Alkohol enthält.

a) in Salzen von bekannter Zusammensetzung:

1) 0.4066 g *d*-glykonsaures Barium, gelöst in 20 Tln. warmen Wassers, dann + 2 ccm obiger Oxalsäure-Lösung; der zuerst flockige Niederschlag verwandelt sich rasch in Kryställchen; jetzt + ein dem bisherigen Volumen gleiches Volumen 95-proz. Alkohol, wodurch milchige Trübung, die sich ebenfalls rasch klärt; nach 4 Stdn.²³⁾ Niederschlag auf exsiccator-trocknem, gewogenem Filter gesammelt, mit 50-proz. Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet \rightarrow 0.1707 g $BaC_2O_4 + H_2O$, entspr. Ba 23.70%; ber. für $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3 H_2O$: Ba 23.62.

2) 0.5411 g metasaccharinsaures Barium sinngemäß ebenso behandelt wie 1) \rightarrow 0.2306 g $BaC_2O_4 + H_2O$, entspr. 24.06% Ba. — Ber. für $Ba(C_6H_{11}O_6)_2 + 4 H_2O$: 24.21% Ba.

²²⁾ Kiliani und Loeffler, B. 37, 1196—1197 [1904].

²³⁾ In einzelnen Fällen mag es nützlich sein, noch länger (6—12 Stdn.) stehen zu lassen.

3) 0.3089 g *l*-glykonsaures Barium \rightarrow 0.1222 g $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, entspr. 22.33 % Ba. — 0.3316 g desgl. \rightarrow 0.1318 g $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, entspr. 22.44 % Ba. — Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$: 22.25 % Ba^{24} .

Das Verfahren ist demnach allgemein brauchbar; zur Kontrolle könnte das abgewogene Ba-Oxalat noch durch schwaches Glühen übergeführt werden in Carbonat, das neuerdings gewogen wird²⁵).

b) in Gemischen von Ba-Salzen verschiedener Säuren:

Hier wird es sich in der Praxis um Lösungen handeln, die auf ein bestimmtes (zweckentsprechendes) Volumen zu bringen sind, von welchen dann ein genau bemessener Anteil gemäß a) 1), oben, zur Barium-Bestimmung benutzt wird; für die Berechnung der hierzu erforderlichen Oxalsäure-Menge dürften wohl immer genügende Anhaltspunkte gegeben sein; nur muß bei der Ausführung solcher Bestimmung eine hervorstechende Eigenschaft des Barium-Oxalats berücksichtigt werden: das Krystallpulver reißt erhebliche Mengen von etwa vorhandenen humin-artigen Stoffen mit nieder und hält dieselben beim Auswaschen fest; trifft dies im Einzelfalle zu, so bringt man den dunklen, bei 100° getrockneten Niederschlag wie oben auf gewogenem Filter zur Wägung; dann wird aber ein genau abgewogener Anteil desselben durch schwaches Glühen in Carbonat verwandelt und die Wägung des letzteren als Unterlage für die weitere Berechnung benutzt.

II. Barium-Fällung mittels Oxalsäure (statt Schwefelsäure).

In diesem Falle wird nur die aus Ib) berechnete Menge Oxalsäure angewendet und der Alkohol-Zusatz weggelassen; zweckmäßig ist dabei nach meinen Erfahrungen, nicht allzu konzentrierte Ba-Salz-Lösungen zu verwenden, andererseits aber auch übermäßige Verdünnung zu vermeiden; ferner soll das Absaugen des Ba-Oxalats (wegen des allmählichen Auskrystallisierens von Rest-Anteilen) erst 12 Stdn. nach Reagens-Zusatz erfolgen; die sehr kleinen Mengen von Ba-Oxalat, welche auch dann noch in der Lösung verbleiben, scheiden sich bei der ohnehin regelmäßig stattfindenden Verdampfung der Säure-Lösung ab; im äußersten Notfalle können die allerletzten Reste aus dem Säure-Sirup durch verd. Alkohol abgeschieden werden. Ich habe dieses ganze Verfahren in letzter Zeit wiederholt angewendet

²⁴) Dieses Ergebnis führte zu einer Berichtigung der früher angenommenen Formel mit 3 H_2O (B. 58, 2350 [1925]), damals nur abgeleitet aus einer Wasser-Bestimmung und für richtig gehalten wegen der Übereinstimmung mit dem alten Befunde beim *d*-glykonsauren Barium; jetzt ist anzunehmen, daß bei 100° von den 5 H_2O nur 3 glatt entweichen; Kontrolle: 0.3204 g lufttrockn. Sbst. bei 100°: 0.0298 g H_2O . — 0.2907 g bei 100° getr. Sbst. \rightarrow 0.1251 g $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Verlust von 3 H_2O bei 100° ber. 8.75; gef. 9.3. — $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°). Ber. Ba 24.38; gef. Ba 24.29.

²⁵) Einer Berichtigung bedürfte sicher die allgemein übliche Gleichung: $\text{BaC}_2\text{O}_4 = \text{CO} + \text{BaCO}_3$, sowie $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CO} + \text{CaCO}_3$; in beiden Fällen ist auch bei Anwendung völlig reiner Salze zuerst schwache, aber zweifellose Schwärzung, dann ein deutliches Verglimmen des hierdurch angedeuteten Kohlenstoffs zu beobachten. — Ich vermute ferner, daß die obige Ba-Bestimmung, mittels Oxalsäure auch anwendbar sein wird für die Analyse anorganischer Salze, wenn man vor dem Zusatz des Alkohols noch eine der angewandten Oxalsäure äquivalente Menge von Na-Acetat zugibt; ich beabsichtige aber nicht, dies selbst zu prüfen; ermittelt habe ich nur, daß K-, sowie Na-Oxalat (statt freier Oxalsäure) hierzu nicht brauchbar sind.

bei der Verarbeitung der Produkte, die aus Arabinose mit Blausäure entstehen (welche immer behufs Austreibung des Ammoniaks zuerst in Ba-Salze übergeführt werden) — jedesmal mit bestem Erfolge, und die gleiche Erfahrung machte ich bei dem in der Zucker-Chemie häufig vorkommenden Abscheidungs- und Reinigungs-Verfahren:

Brucin- (oder Chinin-) Salz \rightarrow Bariumsalz \rightarrow organische Säure.
