

ist — gewinnt diese wichtige Theorie nicht nur eine neue bedeutende Stütze, sondern es ist damit auch ein Mittel gefunden, aus der Zusammensetzung und Struktur eines Oxims sein Verhalten gegenüber der Hantzsch-Werner-schen Theorie vorauszusehen.

Sofia, Chem. Institut d. Universität, März 1929.

255. Fritz Weinmann: Darstellung von *d*-Glykuronsäure aus arabischem Gummi.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landw. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Das Vorkommen von Uronsäuren im arabischen Gummi ist schon seit langem erwiesen. Auch wurde bereits im vorigen Jahrhundert mehr oder weniger wahrscheinlich gemacht, daß hier die *d*-Glykuronsäure vorliegt¹⁾. Jedoch gelang es bisher nicht, diese Verbindung aus dem Gummi zu isolieren oder auch nur ihre Anwesenheit eindeutig sicherzustellen, vielmehr war damit zu rechnen, daß eine Verwechslung mit der isomeren *d*-Galakturonsäure vorlag, auf deren weite Verbreitung in pflanzlichen Interzellulärsubstanzen E. Ehrlich seit langem hingewiesen hatte²⁾.

Im Verlauf einer Untersuchung, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. Ehrlich ausführe, ließ sich jedoch aus linksdrehendem Gummi arabicum (sog. Kordofan-Gummi) *d*-Glykuronsäure in reinem Zustande abtrennen und identifizieren. Die Untersuchung anderer Gummiarten ist noch im Gange.

Durch kurze Hydrolyse des Kordofan-Gummis mit 0,5-*n*. Salzsäure entsteht eine Gummisäure von $[\alpha]_D^{23} = -8,3^{\circ}$ (in wäßriger Lösung), in welcher *d*-Glykuronsäure an Galaktose gebunden ist³⁾. Hierüber werde ich in anderem Zusammenhange berichten. Aus dieser Gummisäure läßt sich die *d*-Glykuronsäure durch energische Hydrolyse — zweckmäßig mit Schwefelsäure — überraschend einfach in guter Ausbeute rein darstellen. Somit ist diese physiologisch wichtige Verbindung⁴⁾, welche bisher als recht kostbare Substanz galt, leicht zugänglich geworden.

Beschreibung der Versuche.

200 g Gummi arabicum „Kordofan“ (Handelsware) werden in 300 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und etwa 1½ Stdn. am Rückflußkühler auf 100° gehalten. Die Spaltung ist beendet, wenn das optische Drehungsvermögen der Lösung nicht mehr zunimmt. Bei Verwendung von Gummi

¹⁾ Bezüglich der umfangreichen Literatur verweise ich auf die Zusammenstellung und Würdigung in Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl., Band I (1927). Von den neuesten Arbeiten sei besonders die Mitteilung von L. H. Cretcher u. C. L. Butler, *Science* **68**, 116 [1928], C. **1928**, II 2566, hervorgehoben.

²⁾ F. Ehrlich, *Chem.-Ztg.* **41**, 200 [1917]; ders. u. R. v. Sommerfeld, *Biochem. Ztschr.* **168**, 263 [1926]; ders. u. F. Schubert, *Biochem. Ztschr.* **169**, 13 [1926], **203**, 346 [1928].

³⁾ Sie gehört demnach zu einer anderen Körperklasse als die „Polyglykuronsäuren“, welche E. Schmidt, *B.* **59**, 1585 [1926], in *Laminaria*-Schleimen auffand.

⁴⁾ C. Neuberg: *Der Harn* (Berlin 1911).

arabicum D. A. B. 6 mit einem $[\alpha]_D = -24^0$ bis -32^0 steigt beispielsweise die Drehung im 1-dm-Rohr auf $+19,2^0$. Das Reaktionsgut ist dann so dünnflüssig geworden, daß eine geringe Beimengung schleimiger Stoffe sich leicht abfiltrieren läßt. Aus dem hellgelben Filtrat wird durch Zugabe von 2 l (vergällten) Alkohols eine weiße, zähe Masse niedergeschlagen, die man nach Abgießen der überstehenden Lösung in 150 ccm Wasser aufnimmt und wiederum mit Alkohol fällt. Nach einigem Stehen ist die Masse hart geworden. Ausbeute: etwa 80 g, oder 40% des angewandten Gummis.

Zur Hydrolyse dieser Gummisäure werden 120 g in 1200 ccm n_{11} -Schwefelsäure gelöst und etwa 15 Stdn. rückfließend gekocht, bis das Drehungsvermögen der Lösung von $+0,7^0$ auf $+4,6^0$ im 1-dm-Rohr gestiegen ist und bei weiterem Kochen unverändert bleibt. (Die Spaltung läßt sich auch mit 0,2-n. Schwefelsäure durch 25 Min. langes Erhitzen auf 145^0 durchführen.) Die braune Lösung wird dann unter Umschütteln vorsichtig mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge (192 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 8 H_2O) alkalfreier Bariumhydroxyd-Lösung versetzt, hiernach mit Bariumcarbonat völlig neutralisiert und filtriert. Der Nutschen-Inhalt wird mit heißem Wasser ausgewaschen. Zur vollständigen Zerlegung des Lactons werden die vereinigten Filtrate mit wenig aufgeschlämmtem Bariumcarbonat, Tierkohle und Kieselgur 15 Min. mäßig erwärmt und nochmals filtriert. Das im Vakuum auf etwa 300 ccm eingeengte Filtrat wird mit $2\frac{1}{2}$ l 96-proz. Alkohol versetzt, wobei *d*-glykuronsaures Barium ausfällt. Dieses ist nach Aufnehmen in 250 ccm Wasser und Fällen mit 2 l Alkohol hinreichend rein. *d*-glykuronsaures Ba setzt sich aus Alkohol um so langsamer ab, je reiner es ist, daher trennt man es zweckmäßig nach Zugabe von Kieselgur ab.)

Die aus dem Ba-Salz nach dem Verfahren von F. Ehrlich und K. Rehorst⁵⁾ freigemachte *d*-Glykuronsäure krystallisiert meist schon beim Einengen der alkoholischen Lösung im Vakuum. Nach Anreiben mit 90-proz. Alkohol, Absaugen und Waschen erhält man ein fast reines ($[\alpha]_D = +34^0$) Rohprodukt in Mengen von etwa 30% d. Th., bezogen auf die in der Gummisäure durch Bestimmung nach Tollens-Lefèvre ermittelte Glykuronsäure. Bei der energischen Hydrolyse wird naturgemäß ein erheblicher Teil der Glykuronsäure zerstört, doch dürfte dies bei der Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials wenig ins Gewicht fallen. Aus 1 kg Gummi sind etwa 50 g *d*-Glykuronsäure bequem erhältlich. Die Ausbeuten dürften aber noch steigerungsfähig sein.

Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol ist die Substanz analysenrein. Sie wird im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 156^0 (unkorr.).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ (194,08). Ber. C 37,11, H 5,20. Gef. C 36,95, 37,10, H 5,60, 5,30.

Spez. Drehung in wäßr. Lösung ($l = 2$, $c = 2,148$): $\alpha_D^{25} = +0,58^0$ (Anfangsdrehung), $[\alpha]_D = +13,5^0$. — $\alpha_D^{25} = +1,51^0$ (Enddrehung) nach 2 Stdn., $[\alpha]_D^{25} = +35,2^0$.

0,1718 g Sbst. verbrauchen bei der Titration mit Phenol-phthalein als Indicator: 8,40 ccm n_{10} -NaOH (ber. 8,85 ccm).

Dieselbe Lösung, nach Willstätter und Schudel⁶⁾ titriert, verbraucht 17,4 ccm n_{10} -Jodlösung (ber. 17,7 ccm).

Zur Verwandlung in das Lacton (Glykuron) wurden 0,5 g *d*-Glykuronsäure in 10-proz., wäßriger Lösung 3 Min. rückfließend gekocht. Die

⁵⁾ B. 58, 1989 [1925], 62, 628 [1929].

⁶⁾ B. 51, 780 [1918].

Lösung, welche dann die Enddrehung der *d*-Glykuronsäure zeigte, wurde unter jedesmaliger Zugabe von 20 ccm Wasser 4-mal auf dem Wasserbade zum Sirup eingengt. Nach Animpfen erfolgte sofortige Krystallisation in den für *d*-Glykuron charakteristischen, derben Prismen. Die Masse wurde mit 90-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt, mit 96-proz. Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 175—176°, entsprechend den Befunden von Rehorst⁷⁾.

Spez. Drehung in wäßr. Lösung ($l = 2, c = 1.856$): $\alpha_D^{23.5} = +0.70^\circ$, $[\alpha]_D^{23.5} = +18.9^\circ$ (entspr. den Literatur-Angaben). — 0.1021 g Subst. hatten nach 1-stdg. Stehen mit 15 ccm n_{10} -NaOH 5.9 ccm gebunden (ber. 5.82 ccm).

Vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt und von Hrn. Prof. Felix Ehrlich mit größtem Entgegenkommen durch Ratschläge unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verbindlichen Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen.

256. Fritz Ephraim und Priyadaranjan Rây: Lanthaniden-Kontraktion und Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung. — Änderungen des Samarium-Spektrums.

(Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Die Ausdehnung der Untersuchung¹⁾ über Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung auf Samariumverbindungen wurde in erster Linie unternommen, um den Einfluß der Lanthaniden-Kontraktion auf diese Erscheinung zu prüfen. Bei gleicher Wertigkeit der Ionen der seltenen Erden nimmt bekanntlich ihr Volumen mit fortschreitender Ordnungszahl ab, d. h. in den späteren Gliedern werden die Elektronen von der Kernladung fester gehalten. Dementsprechend ist ein Hinüberziehen derselben durch den Säurerest schwieriger. Da wir nun als Ursache für die Verschiebung des Spektrums bei Salzen seltener Erden mit Wechsel des Anions den Wechsel der Energie ansehen¹⁾, mit der die Elektronen der 4_f-Gruppe vom Metallatom gebunden sind, so sollte mit fortschreitender Lanthaniden-Kontraktion, d. h. mit fortschreitender Bindungsfestigkeit der Elektronen am Metallkern, die Wirkung des Anionen-Wechsels sich abschwächen.

Wir glauben, dies erwartete Resultat deutlich gefunden zu haben. Wir dürfen aber nicht verhehlen, daß in der Auswahl unserer Zahlen eine gewisse Willkür gefunden werden kann, dadurch verursacht, daß es, wie bereits in der Abhandlung über die Neodymverbindungen gesagt ist, zuweilen nicht ohne weiteres ersichtlich ist, welche Spektrallinien verglichen werden dürfen. Daß die Spektren der seltenen Erden von äußeren Umständen stark abhängig sind, weiß man seit langem. Daß die Verschiedenheiten aber selbst bei kleiner Variation derart groß sind, wie wir sie festgestellt haben, ist doch unerwartet. Bei den zuerst untersuchten Praseodymverbindungen trat diese Verschiedenheit auch lange nicht so hervor, wie jetzt bei den Samariumsalzen. Recht typisch ist hierfür der Vergleich der Spektren des wasserfreien Chlorids und Bromids (vergl. Fig. I, Nr. 10 und 12).

Chlorid-Linien: 408—410 (10), 420—421.6 (8), 423.2—423.8 (8).

Bromid-Linien: 408—408.2 (3), 409.9—410.7 (2), 413.6—414.2 (3), 415.6—416.2 (10)
417.7—419.2 (10), 423.6—425.2 (8), 428.2—428.8 (6), 430.3—432.1 (8).