

### 128. Heinrich Kiliani: Ueber Isosaccharin.

(Eingegangen am 9. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dubrunfaut<sup>1)</sup> entdeckte im Jahre 1879 unter den verschiedenen Produkten, welche bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Maltose entstehen, das schwer lösliche Kalksalz einer einbasischen Säure von der Formel  $C_6H_{12}O_6$ , welche er *acide maltique* nannte. Cuisinier<sup>2)</sup> hat dann gefunden, dass diese Säure schon in wässriger Lösung sehr leicht ein Molekül Wasser abspaltet und in ein lactonartiges Anhydrid,  $C_6H_{10}O_5$ , übergeht. Dieses Anhydrid erscheint als völliges Analogon des von Peligot entdeckten Saccharins und wurde deshalb von Cuisinier Isosaccharin genannt. Cuisinier zeigte zugleich, dass diese Substanz ebenso wie aus Maltose auch aus Milchzucker dargestellt werden könne, dass dagegen Dextrose und Galactose unter gleichen Bedingungen keine Spur Isosaccharin liefern.

Da die Mittheilung Cuisinier's keinerlei Angaben enthält, aus welchen Schlüsse auf die Constitution des Isosaccharins gezogen werden könnten, habe ich alsbald nach Beendigung der Untersuchung des Saccharins<sup>3)</sup> auch die Bearbeitung des Isosaccharins in Angriff genommen. Die Resultate der in den folgenden Blättern beschriebenen Versuche bringen nun allerdings noch keine vollständige Aufklärung über die Constitution jenes interessanten Körpers, immerhin aber scheint mir durch dieselbe der grössere Theil der Aufgabe gelöst zu sein.

#### Darstellung des Isosaccharins.

Das Isosaccharin kann weit leichter und sicherer als das Saccharin in grösseren Mengen dargestellt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke am besten eine kalte Lösung von 1 kg käuflichen Milchzuckers in 9 L Wasser mit 450 gr Kalkhydrat und lässt diese Mischung unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche 6 Wochen stehen. Rascher kommt man allerdings zum Ziele, wenn man jene Mischung direkt zum Kochen erhitzt, bis sich aus einer abfiltrirten Probe bei weiteren Erhitzen kein basisches Kalksalz mehr ausscheidet; doch ist die Ausbeute dann eine beträchtlich geringere. In beiden Fällen wird die braunroth gefärbte Lösung von den ausgeschiedenen basischen Kalksalzen durch Filtriren getrennt, mit Kohlensäure gesättigt, zum Kochen erhitzt und abermals filtrirt. Das Filtrat wird auf ein Volum von ca. 2 L verdampft, wobei sich schon eine beträchtliche Menge des

<sup>1)</sup> *Moniteur scientifique* 1882. 520.

<sup>2)</sup> ebendasselbst 521.

<sup>3)</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 218, 361.

sehr schwer löslichen isosaccharinsäuren Kalks als pulveriger Niederschlag abscheidet. Der Rest desselben krystallisirt bei 24stündigem Stehen der erkalteten Flüssigkeit aus. Das Salz wird dann auf ein Saugfilter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen, bis es völlig weiss erscheint und schliesslich trocken gepresst. 1 kg Milchzucker liefert, bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalkhydrat zersetzt, nach obigem Verfahren regelmässig ca. 170 g Kalksalz. Dieses wird durch die äquivalente Menge Oxalsäure zerlegt und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft. Letzterer ist in der Regel stark gelb gefärbt und erstarrt nach völligem Erkalten beim Umrühren unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort zu einem Krystallbrei. Das ausgeschiedene Isosaccharin kann durch Absaugen und wiederholtes Auswaschen mit möglichst wenig absolutem Alkohol leicht vollständig gereinigt werden; den anhaftenden Alkohol entfernt man schliesslich durch mehrstündiges Erhitzen des Produktes auf 60—80°. Die Mutterlauge liefert nach weiterem Eindampfen noch sehr erhebliche Mengen der Substanz, da das Isosaccharin im Gegensatze zum Saccharin auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich ist.

#### Reduktion des Isosaccharins durch conc. Jodwasserstoffsäure.

1 Theil Isosaccharin wurde mit 8 Theilen conc. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und  $\frac{1}{3}$  Theil rothen Phosphors  $3\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten befand sich am Boden des Kolbens wenig Oel, dessen Menge sich beträchtlich vermehrte, als die vom freien Jod stark gefärbte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wurde. Durch Destillation des gesammten Kolbeninhaltes mit Wasserdampf erhielt ich anfangs ein milchig trübes, später ein farbloses nur schwach sauer reagirendes Destillat. Nachdem die freie Säure durch Potasche neutralisirt war, sättigte ich das Destillat mit Kochsalz und schüttelte dasselbe wiederholt mit Aether. Hierdurch wurde ein stark jodhaltiges, am Lichte rasch gelb werdendes Oel ausgezogen, das sich als ein Gemenge verschiedener lactonartiger Körper erwies, von denen unten noch die Rede sein soll.

Zunächst war ich bestrebt, diese Lactone in die entsprechende Capronsäure zu verwandeln und erhitzte zu diesem Zwecke 8 g des rohen, durch Chlorcalcium getrockneten Oeles mit 40 g conc. Jodwasserstoffsäure und 3 g rothen Phosphors im zugeschmolzenen Rohre 7 Stunden auf 190°. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich starker Druck, die Jodwasserstoffsäure war fast farblos, auf ihr schwamm ziemlich viel farbloses Oel. Durch Destillation des gesammten Röhreninhaltes mit Wasserdampf und wiederholte Destillation der hiebei übergegangenen ölhaltigen Flüssigkeit erhielt ich schliesslich ein völlig

jodfreies Destillat, welches mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, behufs Entfernung des unverändert gebliebenen Lactons wiederholt mit Aether geschüttelt, dann durch Kalilauge alkalisch gemacht und eingedampft wurde. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der stark concentrirten Lösung schied sich die gesuchte Capronsäure als farbloses Oel von schwachem, an Buttersäure erinnernden Geruche auf der Oberfläche ab. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destillirt die Säure constant bei  $194^{\circ}$ , besitzt also den Siedepunkt der Methylpropyl-essigsäure. Dass wirklich diese Säure vorlag, bewiesen dann mit aller Bestimmtheit die Eigenschaften und die Analysen verschiedener Salze, welche durch Digestion einer verdünnten wässrigen Lösung der Säure mit den betreffenden Carbonaten im schwach erwärmten Wasserbade dargestellt wurden.

Das Kalksalz scheidet sich bei dem Versuche, seine kalt gesättigte Lösung durch direktes Eindampfen zu concentriren, als amorphe klebrige Masse ab, löst sich aber beim Erkalten wieder auf. Lässt man dagegen die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich zuerst am Boden der Schale und am Rande der Flüssigkeit kleine Warzen, deren Menge aber immer nur sehr gering bleibt, weil bei weiterer (freiwilliger oder künstlicher) Verdunstung auf der Oberfläche die Abscheidung einer amorphen Haut erfolgt. Fügt man nun aber zu einer solchen, schon festes Salz enthaltenden Lösung unter Umrühren tropfenweise Wasser, bis gerade eine klare Lösung erhalten wird, so beginnt in der Regel nach ganz kurzer Zeit eine Krystallisation, welche von einem Punkte am Rande ausgehend sehr schnell radial fortschreitet, sodass sich die ganze Flüssigkeit mit langen, seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Diese Krystalle verwittern äusserst rasch an der Luft, wesshalb der Krystallwassergehalt derselben trotz aller Vorsicht nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnte.

I. 0.2871 g des durch Abpressen möglichst rasch getrockneten Salzes verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0946 g Wasser.

II. 0.4189 g desselben Salzes (aber nach der 1. Portion gewogen) verloren bei 24stündigen Stehen an der Luft 0.11 g, bei darauffolgendem Trocknen im Vacuum noch 0.01 g Wasser.

III. 0.1891 g das im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0392 g CaO.

Ber. für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 8H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
$H_2O$	34.78	32.95	28.64 pCt.
$(C_6H_{11}O_2)_2Ca$			III.
CaO	20.74		20.72 pCt.

Das oben beschriebene, äusserst charakteristische Verhalten einer concentrirten Lösung des methylpropyl-essigsäuren Kalks wurde auch

von Lieben und Zeisel<sup>1)</sup> beobachtet. Ihre Analysen ergaben für Salze von verschiedener Darstellung einen wechselnden Wassergehalt, der aber in allen Fällen niedriger war, als der von mir gefundene. Um nun jeden Zweifel an der Identität der aus Isosaccharin gewonnenen Capronsäure mit Methylpropylessigsäure auszuschliessen, stellte ich mir letztere Säure auf synthetischem Wege nach den Angaben von Liebermann und Kleemann<sup>2)</sup> dar und führte dieselbe in das Kalksalz über. Dieses verhielt sich genau wie das oben beschriebene Salz, auch der Krystallwassergehalt wurde annähernd gleich gefunden.

0.1816 g des rasch abgepressten Salzes verloren bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure 0.0588 g oder 32.37 pCt. Wasser.

Des Silbersalz der aus dem Isosaccharin erhaltenen Methylpropylessigsäure krystallisirte beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen Nadelchen aus.

0.1524 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0734 g oder 48.16 pCt. Silber. Berechnet für  $C_6H_{11}O_2Ag$  48.43 pCt. Silber.

17.7302 g der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Lösung (Temperatur 20°) lieferten 0.0517 g Chlorsilber, entsprechend 0.0803 g  $C_6H_{11}O_2Ag$ . Demnach löst sich 1 Theil des Salzes in 219 Theilen Wasser. Nach Saytzeff<sup>3)</sup> löst sich 1 Theil methylpropylessigsäures Silber bei 20° in 215.6 Theilen Wasser.

Das Zinksalz der Säure schied sich beim Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in Oeltröpfchen aus, die sich rasch in weisse Krystallwärrchen umwandelten.

Nach allen diesen Thatsachen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Isosaccharin bei möglichst weit getriebener Reduktion durch concentrirte Jodwasserstoffsäure ebenso Methylpropylessigsäure liefert wie das Saccharin<sup>4)</sup>.

Die beiden Saccharine enthalten also nicht nur die gleiche Kohlenstoffkette, sondern es nimmt auch die Carboxylgruppe in den beiderseitigen Molekülen die gleiche Stellung ein.

Durch die Ermittlung dieser Thatsache war es auch sehr wahrscheinlich geworden, dass das erste Reduktionsprodukt des Isosaccharins, das schon früher erwähnte, jodhaltige Oel, nichts anderes sein würde als  $\alpha$ -Methylvalerolacton, gemengt vielleicht mit einem Jodsubstitutionsprodukte dieses Lactons. Die genauere Untersuchung

1) Monatsh. für Chem. IV. 26, 38, 75.

2) Diese Berichte XVII, 918.

3) Ann. Chem. Pharm. 193, 355.

4) Diese Berichte XVI, 1821.

jenes Gemenges hat jedoch noch andere, zum Theil höchst merkwürdige Resultate zu Tage gefördert.

Das in früher beschriebener Weise isolirte, rohe Oel erhitze ich zunächst behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler, wobei nach und nach eine völlig klare, farblose Lösung erhalten wurde, welche ich dann der Destillation mit Wasserdampf unterwarf.

A. Untersuchung des Destillates. Das farblose, ganz klare, neutral reagirende Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des ersten ätherischen Auszuges verblieb ein farbloses, jodfreies Oel, aus welchem sich aber sofort ein fester, weisser Körper abschied, als der zweite ätherische Auszug hinzugefügt wurde. Die Ausscheidung verschwand dann, sobald der grösste Theil des Aethers abdestillirt war, und kam sofort wieder zum Vorschein, wenn zum Rückstande von Neuem Aether gesetzt wurde. Durch den Aether waren also aus dem Destillate offenbar zwei Körper ausgezogen worden, ein in Aether leicht lösliches Oel und ein an und für sich in Aether unlöslicher, fester Körper, welcher aber in jenem Oele leicht löslich ist und mit diesem auch in Aether sich auflöst. Behufs Trennung dieser Gemengetheile wurde schliesslich der Gesammtrückstand sämmtlicher Aetherauszüge mit wasserfreiem Aether geschüttelt, die ätherische Lösung von dem entstandenen weissen Niederschlage abfiltrirt und letzterer mit wasserfreiem Aether völlig ausgewaschen. Das beim Verdunsten der erhaltenen ätherischen Lösung zurückbleibende Oel gab auf Zusatz von Aether nochmals eine Ausscheidung, die in gleicher Weise wie die erste behandelt wurde.

Nachdem so das Oel wenigstens von der Hauptmenge des festen Körpers befreit worden war, trocknete ich es mit kohlenurem Kalium und unterwarf es der fraktionirten Destillation. Zwischen 200 und 204° ging eine kleine Menge eines farblosen Oeles über, welches nach abermaligem Trocknen mit Potasche constant bei 205° destillirte. Das Oel wird in einer Kältemischung nicht fest und hat die Zusammensetzung eines Caprolactons.

0.1967 g lieferten 0.4528 g Kohlensäure und 0.1584 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	62.78 pCt.
H	8.77	8.94 »

Die oben angeführten Eigenschaften des Lactons, sowie auch das genau nach früheren Angaben<sup>1)</sup> untersuchte Verhalten des Baryt- und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 218, 372.

Silbersalzes der entsprechenden Hydroxysäure charakterisiren dasselbe als  $\alpha$ -Methylvalerolacton.

Der beträchtliche Rückstand, welcher bei der ersten fraktionirten Destillation im Kölbchen verblieb, war gelb und in der Wärme zähflüssig. Er bestand in der Hauptsache aus dem schon erwähnten, in Aether unlöslichen, festen Körper. Dieser ist, sobald er von dem Lacton vollständig befreit wurde, in Wasser, Alkohol, Aether völlig unlöslich; er löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure und wird aus diesen Lösungen auf Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden. Er bleibt beim Erhitzen auf  $230^{\circ}$  noch fest und rein weiss. Die Analysen der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

- I. 0.129 g lieferten 0.2974 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.  
 II. 0.1125 g lieferten 0.2603 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.  
 III. 0.1295 g lieferten 0.30 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.  
 IV. 0.2302 g lieferten 0.5304 g Kohlensäure und 0.1483 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_6H_8O_2$	für $C_{60}H_{82}O_{21}$	I.	II.	III.	IV.
C	64.28	63.26	62.86	63.10	63.17	62.86 pCt.
H	7.14	7.20	7.36	7.37	7.33	7.16 >

Das ganze Verhalten der Substanz weist zwar unzweifelhaft darauf hin, dass dieselbe ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt; doch halte ich es selbst für wahrscheinlicher, dass ihre Molekulargrösse ein einfaches Vielfache der Formel  $C_6H_8O_2$  sein wird, als dass ihr die mit den analytischen Resultaten am besten harmonirende Formel  $C_{60}H_{82}O_{21} = 10 C_6H_8O_2 + H_2O$  zukommt.

Barytwasser vermag die Substanz auch bei lange andauerndem Kochen nicht in ein Barytsalz zu verwandeln. Beim Erhitzen derselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohre trat regelmässig Explosion ein. Es konnten somit keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden, welche Rückschlüsse auf die Constitution dieser merkwürdigen Substanz gestatten würden. Sie entsteht jedenfalls erst beim Erhitzen des rohen Oeles mit Zink und Salzsäure; das ursprüngliche Reduktionsprodukt enthält keine Spur davon.

B. Untersuchung des Retorteninhaltes. Die bei der Destillation mit Wasserdampf in der Retorte verbleibende, farblose Flüssigkeit wird bei der Abkühlung trüb. Es scheiden sich Oeltröpfchen ab, welche nach und nach zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarren. Kocht man diese mit Wasser, so schmilzt sie zunächst wieder, löst sich aber nach und nach vollständig auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse, glänzende Krystallblättchen ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren beim Kochen mit Wasser

nicht mehr erweichen und dann constant bei  $137^{\circ}$  schmelzen. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Aether bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Wärme dagegen leicht löslich; sie ist leicht sublimirbar und hat die Zusammensetzung eines Caprolactons.

0.1053 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.2445 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	63.24 pCt.
H	8.77	8.55 »

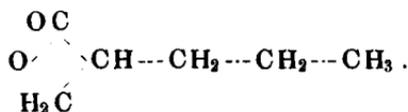
Die naheliegende Vermuthung, dass dieser Körper ein polymeres  $\alpha$ -Methylvalerolacton sei, wurde alsbald widerlegt durch sein Verhalten zu Barytwasser. Durch dieses Reagens wird das krystallisirte Lacton leicht und rasch in das Barytsalz der entsprechenden Hydrooxycapronsäure verwandelt. Das Salz krystallisirt aus concentrirter, wässriger Lösung in glänzenden Nadelchen, während aus dem  $\alpha$ -Methylvalerolacton bisher immer nur ein amorphes Barytsalz erhalten wurde.

0.1462 g des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes lieferten 0.0717 g  $CO_3Ba$ .

	Ber. für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.33	34.13 pCt.

Fügt man zu der Lösung des Barytsalzes verdünnte Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit 1—2 Minuten völlig klar, dann aber verwandelt sie sich fast momentan in einen Brei des krystallisirten Lactons, welches nach dem Trockenpressen wieder den ursprünglichen Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  zeigt.

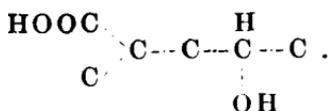
Beweise für die Constitution dieses Lactons vermag ich vorläufig nicht beizubringen, doch vermthe ich, dass es das Lacton der  $\alpha$ -Methoxyvaleriansäure sei und folglich folgende Constitution besitze:



Dasselbe entsteht auch erst bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das jodhaltige Oel.

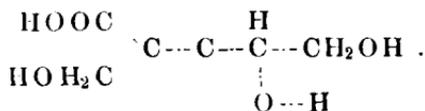
Die genauere Untersuchung dieses ersten Reduktionsproduktes des Isosaccharins hat somit nur eine Thatsache zu Tage gefördert, welche wir für die Beurtheilung der Constitution des Isosaccharins verwerthen können, nämlich die Bildung von  $\alpha$ -Methylvalerolacton. Diese Thatsache führt uns zu dem Schlusse, dass auch im Molekül der Isosaccharinsäure mit dem vierten Kohlenstoffatome (von Carboxyl aus gerechnet) ausser einem Wasserstoffatome ein Hydroxyl verbunden sein müsse. So erhalten wir

denn als Gesamtergebnis der bisher geschilderten Versuche für die Isosaccharinsäure das folgende Formelgerippe:



Oxydation des Isosaccharins durch Silberoxyd, bezw. concentrirte Salpetersäure.

Ein weiterer Beitrag zur Aufklärung der Constitution unseres Untersuchungsobjectes liefert uns sein Verhalten zu Silberoxyd. Während aus dem Saccharin bei der Oxydation durch Silberoxyd neben Kohlensäure, Oxalsäure und Glycolsäure auch Essigsäure gebildet wird, entsteht aus dem Isosaccharin unter gleichen Bedingungen keine Spur von letzterer Säure: Die Isosaccharinsäure kann demnach keine Methylgruppe enthalten und wir können unser Formelschema sofort in folgender Weise ergänzen:



Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung wurde alsbald bestätigt durch das Verhalten des Isosaccharins zu concentrirter Salpetersäure, wobei eine dritte basische Säure von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$  erhalten wurde, welche aus der Isosaccharinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , dadurch entstanden ist, dass die beiden endständigen Carbinolgruppen in Carboxyle umgewandelt wurden.

Erwärmt man 1 Theil Isosaccharin mit 3 Theilen concentrirter Salpetersäure im Wasserbade auf  $35^\circ$ , so beginnt nach ca. 2 Stunden eine lebhaft oxydation, welche ungefähr 24 Stunden andauert. Nach Beendigung der Gasentwicklung verdünnt man sehr stark mit heissem Wasser, setzt kohlen-sauren Kalk hinzu bis zum Aufhören des starken Aufbrausens, erhitzt erst dann zum Kochen und giebt weiter kohlen-sauren Kalk zu, bis letzterer nicht mehr zersetzt wird. Die inzwischen gelb gewordene, immer noch sauer reagirende Flüssigkeit wird nun von dem ausgeschiedenen oxalsäuren Kalk abfiltrirt und mit Kalkwasser neutralisirt. Hierdurch entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag, dessen Menge noch bedeutend sich vermehrt, sobald die beim Erhitzen rasch wieder sauer werdende Flüssigkeit von Neuem mit Kalkwasser neutralisirt wird. Erst nach Verbrauch eines ziemlich beträchtlichen Volumens Kalkwasser bleibt die Lösung auch bei anhaltendem weiteren Erhitzen neutral. Sie wird dann ohne vorherige Filtration durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt, wobei

sich eine weitere Quantität des schwer löslichen Kalksalzes in Form einer krystallinischen Haut auf der Oberfläche abscheidet. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf ein Saugfilter und befreit ihn durch Waschen mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge. Derselbe enthält das Hauptprodukt der Oxydation, eine Dioxypropenyltricarbonsäure in Form ihres neutralen Kalksalzes. Durch Eindampfen des Filtrates und Vermischen des zurückbleibenden gelben Syrups mit absolutem Alkohol erhält man eine zweite Fällung, welche sich als ein Gemenge von dioxypropenyltricarbonsaurem, isosaccharinsaurem und glycolsaurem Kalk erwies.

Der Versuch, das in jenem ersten Niederschlage enthaltene amorphe Kalksalz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen, ergab kein günstiges Resultat. Das Salz löst sich zwar in kochendem Wasser etwas auf und scheidet sich dann beim Eindampfen der Lösung in Form einer krystallinischen weissen Haut wieder ab. Allein selbst bei Anwendung eines sehr grossen Wasservolumens kann nur eine minimale Menge des Salzes in Lösung gebracht werden. In Salzsäure löst sich das Salz selbstverständlich leicht auf; sobald man aber die Lösung mit Ammoniak neutralisirt oder essigsäures Natrium zusetzt, scheidet es sich wieder als flockiger, amorpher, schwer auszuwaschender Niederschlag ab.

Fügt man dagegen zu einer abgewogenen Menge des neutralen Kalksalzes unter schwachem Erwärmen soviel Oxalsäure, dass gerade  $\frac{2}{3}$  des Kalks in Form von oxalsäurem Kalk entfernt werden, und lässt man dann die filtrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich aus der stark concentrirten Flüssigkeit ein saures Kalksalz in kleinen, farblosen, stark glänzenden Prismen ab. Diese Krystalle bilden sich besonders leicht, wenn man die concentrirte Lösung mit wenigen Tropfen Alkohol vermischt, sodass dadurch keine bleibende Trübung hervorgerufen wird. Das trockengepresste Salz verliert im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $(C_6H_7O_8)_2Ca$ .

0.1411 g lieferten 0.1634 g Kohlensäure<sup>1)</sup> und 0.0173 g CaO.

Ber. für $(C_6H_7O_8)_2Ca$	Gefunden
C 31.71	31.60 pCt.
CaO 12.33	12.26 »

Die freie Dioxypropenyltricarbonsäure wurde dargestellt durch vollständige Zersetzung des neutralen Kalksalzes mittelst Oxalsäure und Verdunstenlassen der filtrirten Lösung im Vacuum. Sie bildet einen farblosen Syrup, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; schon beim Erhitzen auf 100° erleidet sie eine theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

Nach der Analyse des sauren Kalksalzes sollte die freie Säure die Formel  $C_6H_8O_8$  besitzen. Die oben mitgetheilte Beobachtung, dass die ursprüngliche Lösung des Oxydationsproduktes nach der erstmaligen Neutralisation beim Erwärmen rasch wieder sauer wird, deutet darauf hin, dass die Substanz eine Laktonsäure ist, welcher wahrscheinlich die Formel  $C_6H_6O_7$  zukommt.

Aus der freien Säure habe ich noch das neutrale Baryum-, Strontium- und Bleisalz dargestellt. Diese sind sämmtlich wie das neutrale Kalksalz in kaltem und in heissem Wasser äusserst schwer löslich und können nur schwierig in krystallinischer Form erhalten werden.

Dass die fragliche Säure wirklich dreibasisch ist und dass im Molekül derselben zwei Carboxyle mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbunden sind, wird übrigens am besten bewiesen durch ihr Verhalten zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Kocht man nämlich 1 Theil der im Vacuum getrockneten Säure mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und  $\frac{1}{2}$  Theil rothen Phosphors am Rückflusskühler, so beginnt alsbald eine lebhaftes Kohlen-säureentwicklung, welche ca. 4 Stunden andauert. Verdünnt man dann den Inhalt des Kolbens mit Wasser, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate die Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd und dampft ein, so erhält man einen gelben Syrup, welcher beim Erkalten zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden durch Aufpressen auf Thonplatten vom anhaftenden Syrup befreit und zuerst aus Wasser, dann aus Aether umkrystallisirt. Aus letzterem scheidet sich das Reduktionsprodukt in farblosen Tafeln ab. Dasselbe ist eine zweibasische Säure, schmilzt bei  $97^\circ$  und hat die Formel  $C_5H_8O_4$ , erweist sich sonach als identisch mit Glutarsäure.

0.3639 g der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.6098 g  $CO_2$  und 0.2041 g  $H_2O$ .

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gefunden
C	45.45	45.69 pCt.
H	6.06	6.21 »

Um die Identität des Reduktionsproduktes mit Glutarsäure völlig sicher zu stellen, wurde noch das neutrale Zinksalz nach den Angaben von Lermontoff<sup>1)</sup> bzw. Wislicenus und Limpach<sup>2)</sup> dargestellt. Dasselbe schied sich beim Erwärmen feiner kaltgesättigten Lösung als krystallinischer Niederschlag aus.

0.164 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0683 g ZnO.

	Ber. für $C_5H_8O_4Zn$	Gefunden
Zn	33.29	33.35 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 343.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 132.

