

129. Heinrich Kiliani: Ueber Metasaccharin.

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

Aus der Mutterlauge des isosaccharinsäuren Kalks kann man, wie ich früher mittheilte¹⁾, das Kalksalz einer weiteren Saccharinsäure isoliren, welche ich Metasaccharinsäure nannte und damals nur soweit charakterisirte, dass ihre Verschiedenheit von den beiden anderen Saccharinsäuren ausser Zweifel gestellt war. In dieser Abhandlung soll nun über die eingehendere Untersuchung des Metasaccharins berichtet werden.

Das zur Ausführung der folgenden Versuche nöthige Material wurde genau nach den früheren Angaben dargestellt. Da jedoch, wie ich damals hervorhob, die Ausbeute an metasaccharinsäurem Kalk immer nur eine sehr geringe ist, drängte sich mir die Vermuthung auf, es möchte die Metasaccharinsäure nicht aus dem Milchzucker selbst, sondern aus irgend einer Beimengung des als Ausgangsmaterial benutzten käuflichen Milchzuckers entstehen. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde eine grössere Menge des letzteren durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Auswaschen des erhaltenen Krystallmehls mit Alkohol vollkommen gereinigt und dann in der früher beschriebenen Weise durch Kalkhydrat zersetzt. Die Ausbeute an Metasaccharin war aber in diesem Falle genau dieselbe wie bei der Verarbeitung des Handelsproduktes und es ist somit constatirt, dass jene Substanz auch aus ganz reinem Milchzucker gebildet wird.

Reduktion des Metasaccharins durch concentrirte Jodwasserstoffsäure.

20g Metasaccharin wurden mit 200g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 5g rothem Phosphor 2 $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde die Flüssigkeit, welche deutlichen Lactongeruch zeigte, mit Wasserdampf destillirt, das schwach saure Destillat neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Hierdurch wurden 9g eines gelblich gefärbten, schwach jodhaltigen Oeles ausgezogen, welches behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure digerirt, dann abermals durch Aether extrahirt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet wurde. Dasselbe ging bei der darauf folgenden Destillation constant bei 220° (corr.) über, besitzt somit den Siedepunkt und, wie die folgende Analyse zeigt, auch die Zusammensetzung des normalen Caprolactons.

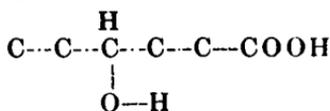
¹⁾ Diese Berichte XVI. 2625.

0.1522 g Substanz lieferten 0.3504 g CO₂ und 0.1259 g H₂O.

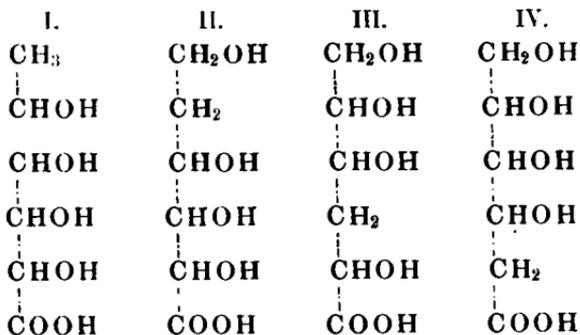
	Bor. für C ₆ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	63.16	62.81 pCt.
H	8.77	9.13 »

Bei dem Versuche, das Lacton durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre in normale Capronsäure überzuführen, wurde (ebenso wie früher bei anderer Gelegenheit¹⁾) nur ein kleiner Antheil des Lactons reducirt; immerhin aber konnte die Bildung der Capronsäure mit voller Sicherheit constatirt werden. Demnach ist die bezügliche Angabe Hjelt's²⁾, wonach das normale Caprolacton von Jodwasserstoffsäure überhaupt nicht angegriffen werden sollte, dahin zu modificiren, dass dasselbe sehr schwer reducirt wird.

Durch die Bildung des normalen Caprolactons ist nun bewiesen, 1. dass die Metasaccharinsäure im Gegensatz zu den beiden anderen Saccharinsäuren eine normale Kohlenstoffkette enthält, und 2. dass auch in der Metasaccharinsäure mit dem 4. Kohlenstoffatome (von Carboxyl aus gerechnet) ein Wasserstoffatom und ein Hydroxyl verbunden sind; wir erhalten also vorläufig für die Metasaccharinsäure, C₆H₁₂O₆, folgende fragmentarische Formel:



Ausser den durch dieses Schema angedeuteten Bestandtheilen enthält unsere Säure noch 9 Wasserstoffatome und 3 Sauerstoffatome, welche mit den 4 noch unbesetzten Kohlenstoffatomen in vierfacher Weise verbunden sein können, so dass der Metasaccharinsäure nach den bisherigen Resultaten eine der vier folgenden Formeln zukommen kann:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1296.

²⁾ Diese Berichte XV, 617.

Die Frage, ob die Formel I die richtige sei oder nicht, kann sehr leicht experimentell beantwortet werden; denn eine Verbindung, welche diese Constitution besitzt, wird bei der Oxydation in verdünnter Salpetersäure, wenn die Methylgruppe überhaupt angegriffen wird, eine zweibasische Säure von der Formel $C_6H_{10}O_8$ (voraussichtlich Zuckersäure oder Schleimsäure) liefern, während jede der 3 übrigen Verbindungen dabei in eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$, eine Trioxyadipinsäure, übergehen wird.

Oxydation des Metasaccharins durch verdünnte Salpetersäure.

1 Theil Metasaccharin wurde mit 3 Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht auf 50° erwärmt. Die Oxydation beginnt nach ca. 6stündiger Digestion und ist nach 48 Stunden beendet. Verdünnt man dann die Lösung mit der 40fachen Menge heissen Wassers und neutralisirt sie unter beständigem Kochen durch Eintragen von kohlen-saurem Kalk, so krystallisirt aus der von ausgeschiedenem oxalsauren Kalk kochendheiss abfiltrirten Lösung beim Erkalten sofort eine reichliche Menge eines sehr schwer löslichen Kalksalzes in harten Krusten aus. Diese sind aus mikroskopischen, weinsteinförmigen, häufig sternförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt. Die Mutterlauge liefert nach entsprechender Concentration noch eine zweite Krystallisation desselben Salzes. Das durch Waschen mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreite Salz ist immer noch gelb gefärbt, kann aber durch Umkrystallisiren nicht gut gereinigt werden, da es sich selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer auflöst. Dasselbe wurde deshalb direkt durch Oxalsäure zersetzt und die Lösung der freien Säure stark concentrirt. Die letztere krystallisirt sehr leicht und scheidet sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen völlig farblosen, monoklinen Tafeln ab, welche meist zu Rosetten vereinigt sind. Die reine Säure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether dagegen sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 146° unter Zersetzung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_7$.

0.1504 g der über Schwefelsäure getrockneten Säure lieferten 0.2038 g CO_2 und 0.0726 g H_2O .

	Ber. für $C_6H_{10}O_7$	Gefunden
C	37.11	36.96 pCt.
H	5.15	5.35 *

Titirt man eine kalt bereitete wässrige Lösung der Säure mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, so verschwindet die saure Reaktion erst dann, wenn auf 1 Molekül der Substanz 2 Moleküle Kalihydrat verbraucht worden sind. Das Oxydationsprodukt des Metasaccharins enthält

demnach keine Lactonbindung mehr und ist als Trioxyadipinsäure zu bezeichnen¹⁾).

Dass diese Auffassung des Oxydationsproduktes richtig ist, ergibt sich mit aller Bestimmtheit aus seinem Verhalten zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

1 Theil des Oxydationsproduktes wurde mit 20 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rothem Phosphor 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure durch Silberoxyd wurde die Flüssigkeit eingedampft und die concentrirte Lösung mit Aether geschüttelt. Die beim Verdunsten des letzteren zurückbleibende feste Säure wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei scheidet sie sich theils in Nadeln, theils in Blättern ab. Die gereinigte Säure schmilzt bei 148—149° und gibt sich hierdurch, wie durch die Analyse als Adipinsäure zu erkennen.

0.1561 g Substanz lieferten 0.2823 g CO₂ und 0.1006 g H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	49.31	49.32 pCt.
H	6.85	7.11 «

Durch die Bildung der Trioxyadipinsäure ist nun der Nachweis geliefert, dass der Metasaccharinsäure nicht die oben an erster Stelle aufgeführte Formel zukommen kann. Von den 3 übrigen Formeln scheint mir die letzte die grösste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Bestätigt sich diese Vermuthung, für deren Richtigkeit ich experimentelle Beweise beizubringen bestrebt sein werde, so ergibt sich das interessante Resultat, dass die Metasaccharinsäure diejenige Constitution besitzt, welche nach Scheibler's²⁾ ursprünglicher Vermuthung der Saccharinsäure zukommen sollte.

Vor Allem werde ich die aus dem Metasaccharin erhaltene Trioxyadipinsäure einer genaueren Untersuchung nach verschiedenen Richtungen unterwerfen. Ferner sind Versuche in Angriff genommen, welche die Gewinnung des Metasaccharins aus anderen Zuckerarten, insbesondere aus Dextrose und Galactose bezwecken.

Bei Ausführung obiger Untersuchung wurde ich auf's Beste von Herrn stud. Friedr. Seitz unterstützt.

München, den 6. März 1885.

¹⁾ Nach einer Mittheilung von Limpricht (Ann. Chem. Pharm. 165, 269) hat Marquardt schon vor längerer Zeit durch Zersetzung von Tribromadipinsäure mittelst Barytwasser eine Trioxyadipinsäure dargestellt. Die Angaben über die Eigenschaften dieser Säure sind jedoch so dürftig, dass eine Entscheidung der Identitätsfrage vorläufig unmöglich ist.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2215.