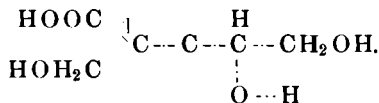


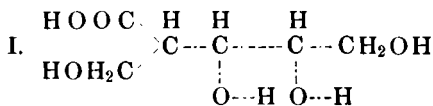
497. Heinrich Kiliani: Ueber die Constitution der Isosaccharinsäure¹⁾.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

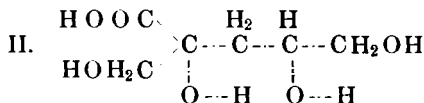
Nachdem durch die Reduction der Isosaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, zu Methylpropylessigsäure, $C_6H_{12}O_2$, gezeigt worden war, dass man die erstere als ein Tetrahydroxyderivat der letzteren zu betrachten habe, galt es noch die Stellung der vier Hydroxyle im Molekül zu ermitteln, um völligen Anschluss über die Constitution der Isosaccharinsäure zu erhalten. In dieser Beziehung durfte die intermediäre Bildung von α -Methylvalerolacton, welche bei der oben erwähnten Reduction erfolgt, schon als Beweis dafür gelten, dass eines von den Hydroxylen mit dem vierten Kohlenstoffatome (vom Carboxyl aus gerechnet) verbunden sei. Ueber die Stellung zweier weiterer Hydroxyle gab dann das Verhalten der Isosaccharinsäure zu Oxydationsmitteln Anschluss. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht nämlich Glycolsäure, aber keine Essigsäure und durch Einwirkung von Salpetersäure erhält man eine Dioxypyropylyltricarbonsäure, $C_6H_8O_8$. Sonach kann das Molekül der Isosaccharinsäure kein Methyl enthalten; mit den beiden (ausser der Carboxylgruppe noch vorhandenen) endständigen Kohlenstoffatomen muss vielmehr je ein Hydroxyl verbunden sein. Als Gesamtergebnis der früheren Versuche ergab sich somit die fragmentarische Formel:



Für die Stellung des vierten Hydroxyls dagegen hatte ich experimentelle Anhaltspunkte noch nicht gefunden, doch waren hierfür nur mehr zwei Fälle denkbar, so dass der Isosaccharinsäure entweder die Formel



oder die folgende



zukommen musste.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 631.

Darstellung von Dioxyglutarsäure aus Dioxypropenyltricarbonsäure.

Erhitzt man die nach früheren Angaben (l. c.) dargestellte syrupförmige Dioxypropenyltricarbonsäure über 100° , so beginnt alsbald eine lebhaft, lange andauernde Kohlensäureentwicklung und es entsteht Dioxyglutarsäure. Der Process verläuft jedoch keineswegs glatt: Es entweichen auch brenzliche Dämpfe, und der im Kölbchen verbleibende, roth gefärbte Syrup enthält neben der gesuchten Dioxyglutarsäure noch verschiedene nicht genauer untersuchte Producte; die beste Ausbeute an jener Substanz erhielt ich, als die Dioxypropenyltricarbonsäure 4 Stunden auf 120° im Oelbade erhitzt wurde. Behufs Abscheidung der neuen Säure löst man den Syrup in wenig Wasser, rührt kohlen-sauren Kalk in kleinen Portionen ein, bis derselbe gerade nicht mehr gelöst wird und fügt schliesslich noch Kalkwasser hinzu, so lange als der beim jedesmaligen Zusatze entstehende flockige Niederschlag beim Umrühren gerade noch verschwindet. Aus der noch ziemlich stark sauer reagirenden Lösung scheidet sich dann bei mehrtägigem Stehen und öfterem Reiben der Gefässwände nach und nach ein schwer lösliches Kalksalz in graugefärbten Krystallrinden ab, welche durch Waschen mit kaltem Wasser leicht von der rothgefärbten Mutterlauge befreit werden können. Die letztere wird auf ein kleines Volumen eingedampft und abermals partiell mit Kalkwasser neutralisirt, worauf in der Regel noch eine zweite Krystallisation erhalten wird. Löst man nun das rohe Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und neutralisirt die filtrirte Lösung mit Ammoniak, so beginnt ziemlich rasch die Abscheidung von weissen, glänzenden Krystallwäzchen, welche nach mehrstündigem Stehen auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und trocken gepresst werden. Dieselben bestehen aus reinem, dioxyglutarsaurem Kalk von der Formel $C_5H_6O_6Ca \cdot 3H_2O$.

0.1969 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0436 g oder 22.14 pCt. Ca O. Berechnet 21.87 pCt. Ca O.

Das Salz verwittert langsam beim Liegen an der Luft; beim Erhitzen auf 100° verliert es zwei Moleküle Wasser.

0.1098 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0279 g oder 25.41 pCt. Ca O. Berechnet für $C_5H_6O_6Ca \cdot H_2O$ 25.45 pCt. Ca O.

Die freie Dioxyglutarsäure gewinnt man durch Zersetzung des reinen Kalksalzes mittelst Oxalsäurelösung und Eindampfen des Filtrates bezw. Verdunstenlassen desselben im Vacuum. Die Säure krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in farblosen Prismen bezw. Nadeln. In Alkohol ist dieselbe leicht, in Aether dagegen kaum löslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz hat die Formel $C_5H_8O_6$.

0.206 g Substanz gaben 0.2782 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

| Berechnet für $C_5H_8O_6$ | | Gefunden |
|---------------------------|-------|------------|
| C | 36.58 | 36.79 pCt. |
| H | 4.87 | 4.80 » |

Die Säure beginnt unter Verlust von Wasser bei ca. 106° zu erweichen, ist aber erst bei bedeutend höherer Temperatur völlig geschmolzen; der Rückstand krystallirt beim Erkalten nicht mehr.

Neutralisirt man eine Probe der Säure mit Ammoniak und fügt dann tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Cadmium hinzu, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Cadmiumnitrats wieder auflöst. Nach kurzer Zeit beginnt aber dann (in ganz ähnlicher Weise wie beim Kalksalz) die Ausscheidung von weissen Krystallwäzchen.

Zink- und Kupferniträt erzeugen in der Lösung des neutralen Ammonsalzes keinen Niederschlag.

Darstellung von β -, γ -Dioxyglutarsäure aus Glutaconsäure.

Zu einer Lösung von 1 Theil Glutaconsäure in 2 Theilen Wasser wurde die zur Bildung von β -, γ -Dibromglutarsäure nöthige Menge von Brom in mehreren Portionen gegeben, wobei das Halogen sehr rasch absorbirt wurde. Alsdann verdünnte ich die Lösung sehr stark, fügte einen Ueberschuss von kohlen-saurem Kalk hinzu und erhitze $2\frac{1}{2}$ Stunden zum Kochen. Die inzwischen roth gewordene Lösung wurde nun vom ungelöst gebliebenen kohlen-sauren Kalk abfiltrirt, durch Zusatz von Oxalsäure von der Hauptmenge des Kalks, hierauf mittelst Silberoxyds von der Bromwasserstoffsäure und schliesslich durch Oxalsäure vom Reste des Kalks befreit, abermals filtrirt und eingedampft. Beim Schütteln der concentrirten Lösung mit Aether ging nur sehr wenig Substanz in letzteren über; dagegen schieden sich aus dem braunrothen Syrup, welcher beim völligen Verdampfen der Flüssigkeit erhalten wurde, nach mehrtägigem Stehen kleine Kryställchen ab, deren Menge allerdings kaum 10 pCt. der angewendeten Glutaconsäure betrug. Die durch Aufstreichen auf Thon vom Syrup befreiten und durch Umkrystallisiren aus Wasser bzw. Alkohol gereinigten Kryställchen erwiesen sich als die gesuchte Dioxyglutarsäure. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwieriger löslich; sie krystallirt aus wässriger Lösung in Nadeln, aus alkoholischer in sechsseitigen, meist langgestreckten Tafeln. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

0.1466 g lieferten 0.1963 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser.

| Berechnet für $C_5H_8O_6$ | | Gefunden |
|---------------------------|-------|------------|
| C | 36.58 | 36.49 pCt. |
| H | 4.87 | 5.25 » |

Die Säure schmilzt bei 155—156°, unterscheidet sich also schon dadurch von der aus Dioxypropenyltricarbonsäure erhaltenen Dioxyglutarsäure. Während ferner die letztere beim Neutralisiren mit Kalkwasser leicht und rasch eine Krystallisation des charakteristischen, schwer löslichen Kalksalzes liefert, entsteht in einer Lösung der β -, γ -Dioxyglutarsäure nach Zusatz von Kalkwasser auch bei längerem Stehen keine Krystallisation; beim Eindampfen der Lösung erhält man vielmehr ein amorphes, gummiartiges, in Wasser leicht lösliches Kalksalz.

Die durch Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Cadmiumnitrat keinen Niederschlag; essigsäures Blei erzeugt eine amorphe, salpetersäures Silber eine aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Fällung, welche letztere auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Sonach ist die aus der Dioxypropenyltricarbonsäure gewonnene Dioxyglutarsäure nicht identisch mit der aus Glutaconsäure darstellbaren β -, γ -Dioxyglutarsäure; sie ist in Folge dessen als α -, γ -Dioxyglutarsäure zu betrachten; und dementsprechend muss die Isosaccharinsäure als α -Methoxyl- α -, γ -, δ -trioxyvaleriansäure bezeichnet werden¹⁾.

München, im September 1885.

498. E. Jahns: Ueber die Alkaloide des Bockshornsamens.
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die Bestandtheile des Bockshornsamens (von *Trigonella faenum graecum*) haben sich im Wesentlichen darauf beschränkt, dessen Gehalt an allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen, an Schleim, Proteinstoffen, fettem Oel u. s. w. zu bestimmen. Irgendwie bemerkenswerthe, für diesen Samen charakteristische Stoffe sind nicht nachgewiesen, mit Ausnahme von Spuren ätherischen Oeles und eines in sehr geringer Menge vorhandenen Bitterstoffes, über den jedoch nichts Näheres bekannt ist.

Das mehrfach beobachtete Vorkommen von Alkaloïden in anderen Papilionaceen-Samen veranlasste mich, auch den Bockshornsamensamen in

¹⁾ Im Anschluss an obige Mittheilung möchte ich noch hervorheben, dass nach meinen Beobachtungen weder Isosaccharinsäure noch Saccharinsäure in alkalischer Lösung von Natriumamalgam angegriffen wird (vergl. Scheibler, diese Berichte XVI, 3011).