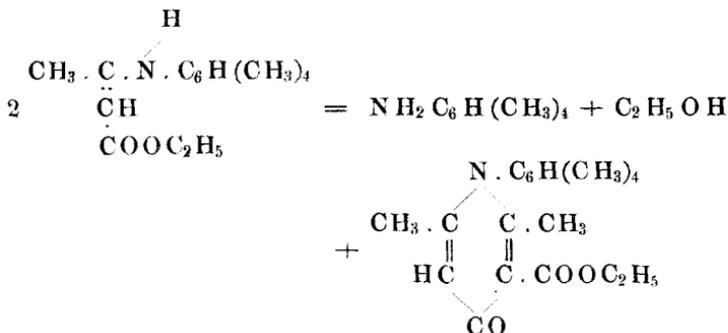


Die Entstehung dieser Säure, welche wir als Tetramethylphenyllutidonmonocarbonsäure bezeichnen wollen, deutet darauf hin, dass der Tetramethylphenylamidocrotonsäureester sich beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung condensirt:



297. Emil Fischer und Julius Tafel: Ueber Isodulcit.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Der Isodulcit, welcher zuerst von Rigand¹⁾ beobachtet, aber erst von Hwlasiwetz und Pflaundler²⁾ im reinen Zustande erhalten wurde, ist, wie wir vor einiger Zeit³⁾ gezeigt haben, kein sechswerthiger Alkohol, sondern ein Aldehyd- oder Ketonalkohol der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, welcher sich mit Wasser in derselben Weise verbindet, wie das Chloral oder die Glyoxylsäure. Den Beweis dafür fanden wir in der Zusammensetzung des Osazons $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Bildung des letzteren wurde gleichzeitig mit uns von Hrn. Will⁴⁾ und von Hrn. Rayman⁵⁾ beobachtet. Der erstere machte keine Angabe über die Zusammensetzung, der letztere gab eine falsche Formel.

Wir haben unsere Beobachtungen später⁶⁾ noch ergänzt durch die Beschreibung des Isodulcit-Phenylhydrazons, welches die normale Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4 \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 295.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 362.

³⁾ Diese Berichte XX, 1091.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1186.

⁵⁾ Bull. soc. chim. (II) 47, 672.

⁶⁾ Diese Berichte XX, 2574.

Nach diesem Resultate schien es uns angezeigt, auf den Isodulcit dieselben Methoden anzuwenden, welche bei den übrigen Zuckerarten für die Feststellung ihrer Constitution gedient haben. Das ist die Reduction mit Natriumamalgam und die von Kiliani mit so schönem Erfolge benutzte Addition von Blausäure. Wir haben beide versucht.

Behandelt man eine kalte, wässrige Lösung von Isodulcit mit Natriumamalgam und neutralisirt von Zeit zu Zeit das Alkali mit Schwefelsäure, so verschwindet das Reductionsvermögen erst nach mehreren Tagen. Wird dann die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, so bleibt beim Verdampfen ein süsslich schmeckender Syrup, welcher offenbar den dem Isodulcit entsprechenden fünfwerthigen Alkohol enthält. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich und zeigt wenig Neigung zum Erstarren. Wir haben ihn nur einmal in kleinerer Menge krystallisirt erhalten und deshalb seine Untersuchung vorläufig aufgeschoben.

Viel bessere Resultate gab das Verfahren von Kiliani. Aehnlich der Dextrose verbindet sich der Isodulcit in gelinder Wärme sehr leicht mit Blausäure; das dabei vorübergehend entstehende Cyanid entzieht sich jedoch der Beobachtung, es geht jedenfalls zum grösseren Theile durch Wasser-Aufnahme in Säureamid über. Aus letzterem entsteht beim Erwärmen mit Barytwasser sehr leicht das schön krystallisirende Barytsalz einer Pentaoxycarbonsäure. Diese verwandelt sich, wenn sie aus dem Salze in Freiheit gesetzt wird, beim Abdampfen der wässrigen Lösung in das Lacton $C_7H_{12}O_6$.

Für die Bezeichnung der einzelnen Producte gebrauchen wir die von Kiliani eingeführten Namen.

Isodulcitcarbonsäure.

25 g Isodulcit werden in 25 ccm Wasser gelöst, zur erkalteten Flüssigkeit 7.5 ccm wasserfreie Blausäure zugefügt und das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr auf 30^0 erwärmt. Wenn nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden die Lösung beginnt sich gelb zu färben, so kühlt man ab und lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Dieselbe wird jetzt nochmals einige Stunden auf 30^0 erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und bis zur Vertreibung der überschüssigen Blausäure verdampft. Der dunkle amorphe, aber in Wasser ganz lösliche Rückstand wird mit überschüssigem Barytwasser wieder auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden, dann in viel Wasser gelöst, zur Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Wird das schwach gelb geärbte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, so

scheidet sich beim Erkalten das Barytsalz der Isodulcitcarbonsäure zum grösseren Theile in farblosen, feinen Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim weiteren Eindampfen eine zweite Krystallisation. 25 g Isodulcit lieferten 15.5 g des reinen Salzes. Für die Analyse wurde dasselbe nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	24.72	24.70 pCt.
C	30.14	30.27 »
H	4.89	4.70 »

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich. Von absolutem Alkohol wird es gar nicht aufgenommen. Wird das in Wasser gelöste Salz mit der gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, so reagirt das Filtrat stark sauer und enthält offenbar die freie Isodulcitcarbonsäure. Aber beim Abdampfen der Lösung verwandelt sich dieselbe in das Lacton, welches als krystallinische Masse zurückbleibt. In wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether wieder abgeschieden, bildet dasselbe feine, weisse, meist concentrisch gruppirte Nadelchen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	43.65	43.75 pCt.
H	6.54	6.25 »

Das Lacton sintert bei 162° und schmilzt vollständig bei 168°. Bei höherer Temperatur wird es unter Gasentwicklung zersetzt. Es reagirt neutral und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, dagegen in Aether sehr schwer löslich.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure verhält sich die Isodulcitcarbonsäure genau so wie die Dextrosecarbonsäure. Wir benutzten für den Versuch direct das Barytsalz und folgten dabei bezüglich der Mengenverhältnisse der Vorschrift von Kiliani¹⁾. 12 g Salz wurden mit 90 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 5 g amorphen Phosphors 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann das Gemisch direct mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein röthlich gefärbtes Oel über, welches beim Neutralisiren der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kali theilweise verschwand. Das ungelöste Oel wurde mit Aether extrahirt und ist wahrscheinlich ein Lacton. Aus der concentrirten, wässerigen Lösung schied sich beim Ansäuern eine ölige Säure ab, welche mit Aether extrahirt, nach dem Verdampfen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1128.

des letzteren in Natronlauge gelöst und zur Zersetzung einer beigemengten Jodverbindung längere Zeit in der Hitze mit Natriumamalgam behandelt wurde. Das wiederum durch Säure abgeschiedene und mit Aether extrahirte Oel besitzt die Eigenschaften einer Fettsäure. Ueber die Constitution derselben hoffen wir baldige Mittheilung machen zu können.

298. W. Feit und K. Kubierschky: Ueber die Thioderivate der Antimonsäure.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Mehrere Thioderivate der Phosphorsäure¹⁾ sowie der Arsensäure²⁾ sind bekannt. Bei keiner von beiden aber gelang es bis jetzt, sämtliche Glieder der Reihe vom ungeschwefelten zum vollkommen geschwefelten darzustellen. Verschiedene Gründe liessen vermuthen, dass die Antimonsäure, ein Analogon der beiden obigen, wohl geeignet sein möchte, das, was jene nicht gethan haben, zu erfüllen.

Die vielen Wege, welche wir eingeschlagen haben, ein oder das andere Schwefelsubstitutionsproduct der Antimonsäure darzustellen, haben stets nur zu einer schon bekannten Reihe von Verbindungen, den Tetrathioantimonaten geführt.

Trägt man Antimonpentasulfid in mässig concentrirte Natronlauge ein, so scheidet sich in dem Maasse als Pentasulfid aufgelöst wird, ein bald krystallinisch werdender Niederschlag ab, welcher sich durch die Analyse als Natriummetantimonat erwies. Wir fuhren mit dem Eintragen von Pentasulfid in Natronlauge unter Umschütteln fort, bis ein Theil desselben unzersetzt blieb. Die Lauge wurde von dem ausgeschiedenen Metantimonat abgossen und weiter auf etwa entstandene Thiosalze untersucht. Bei Zusatz von absolutem Alkohol fiel sofort ein krystallinisches Pulver, das sich unter dem Microskope als völlig homogen und zwar aus wohlausgebildeten Tetraedern bestehend erwies. Der betreffende Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Lösung, sowie das noch feuchte Salz scheiden an der Luft durch Einwirkung der Kohlensäure Antimonpentasulfid ab. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich eine Lösung des Salzes genau wie die eines Tetrathioantimonates. In trockenem

¹⁾ K. Kubierschky: Journ. für prakt. Chem. 1885, 93—112.

²⁾ K. Preis: Chemiké Listy 1888, 12, 141.