

330. W. Will und C. Peters: Einige Derivate des Isodulcits.

[Aus dem Berliner Univ.-Lab. No. DCCXIV.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Beobachtung der Bildung eines Osazons beim Erwärmen des Isodulcits mit Phenylhydrazin und Natriumacetat hat zur Annahme geführt, dass dieser Körper eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe enthalte¹⁾.

In einer früheren Untersuchung des Bienen von uns²⁾ ist das nähere Studium dieses Körpers, namentlich das Verhalten desselben gegenüber Oxydationsmitteln in Aussicht genommen worden³⁾. Wir theilen hier in Kürze die bis jetzt erhaltenen Resultate dieser Untersuchung mit.⁴⁾

Bei der Oxydation des Isodulcits verfahren wir genau nach dem von Kiliani⁵⁾ für die Oxydation der Arabinose angegebenen Verfahren.

Die wässrige Lösung des Zuckers wurde mit überschüssigem Brom versetzt. Nach zwei Stunden war, wenn die Lösung fleissig geschüttelt wurde, fast alles Brom verschwunden; der geringe Rest wurde durch Erwärmen verjagt, die Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt und auf dem Wasserbad eingedampft. Es krystallisirt dann in feinen Nadeln eine bei 148^o schmelzende Substanz, welcher wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zukommt.

	Ber. für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.44	44.25	44.38 pCt.
H	6.17	6.34	6.39 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Wasser.

Man kann sie leicht reinigen, indem man die alkoholische Lösung durch allmählichen Zusatz von Aether fällt. Wie die Analyse ergibt, hat die Substanz dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das von Peligot⁶⁾ zuerst entdeckte, von Scheibler⁷⁾, Liebermann⁸⁾,

¹⁾ Diese Berichte XX, 1091 und 1186. Bull. soc. chim. II. 47, 672.

²⁾ Diese Berichte XX, 1186.

³⁾ Ueber das Verhalten des Isodulcits beim Behandeln mit Salpetersäure siehe Mali, Annal. d. Chem. u. Pharm. 145, 197.

⁴⁾ Die ausführlichere Darlegung der Versuche soll nächstens in einer Promotionsarbeit veröffentlicht werden.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 3029.

⁶⁾ Diese Berichte XIII, 196.

⁷⁾ Diese Berichte XIII, 2212.

⁸⁾ Diese Berichte XVI, 1821.

Kiliani¹⁾ und anderen näher studirte Saccharin, welches durch Digestion von Glucose oder Lävulose mit Kalkhydrat entsteht, (resp. das Isosaccharin von Cuisinier²⁾ oder das Metasaccharin von Kiliani). Scheibler hat gezeigt, dass das Saccharin das Lacton einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, der Saccharinsäure ist, deren Salze genauer untersucht worden sind, die aber selbst aus ihren Salzen nicht isolirt werden konnte, sondern bei der Abscheidung sich stets in das Anhydrid verwandelte. Ganz gleich verhalten sich die isomeren Saccharine, wie auch das Lacton der von Bauer³⁾ und Kiliani⁴⁾ untersuchten Arabonsäure. Die Constitution der Mehrzahl der diesen Laktonen zu Grunde liegenden Säuren ist durch die citirten Arbeiten, besonders die schönen Untersuchungen Kiliani's, nahezu aufgeklärt.

Das durch Oxydation des Isodulcits erhaltene Product erweist sich ebenfalls als ein Lacton. Es steht in seinem Verhalten dem Saccharin und den genannten Isomeren sehr nahe, ist aber nicht identisch mit denselben. Sie unterscheiden sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, optisches Drehungsvermögen und Krystallform, wie später eingehender dargethan werden soll.

Durch Kochen unseres Lactons mit Calciumcarbonat wird ein in Wasser leicht lösliches, beim Abdunsten gummiartig eintrocknendes Kalksalz der Isodulcitionsäure erhalten.

Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	Gefunden
Ca 10.05	10.66 pCt.

Auf demselben Wege wie das Kalksalz wurde mittelst Baryumcarbonat ein Barytsalz dargestellt, das bis jetzt ebenfalls nicht krystallisirt erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 100^0 zeigt es die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$.

Berechnet	Gefunden
Ba 27.77	27.55 pCt.

Aus diesen Salzen wird durch Zusatz von Säuren unter Eindampfen der Lösung nicht die freie Isodulcitionsäure isolirt, sondern stets das vorstehend beschriebene Anhydrid.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurden Versuche zur Reduction nach dem von Kiliani angegebenen Verfahren angestellt. Beim Kochen desselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor am Rückflusskühler entsteht ein Oel, das sich als ein Gemenge eines flüssigen, bei $206-212^0$ siedenden, bei

¹⁾ Diese Berichte XV, 2953; XVI, 2294 und 2625; XVIII, 642.

²⁾ Monit. scient. 1882, 520.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 30, 367.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 3029 und XX, 339.

— 15° noch nicht erstarrenden Lactons und einer flüssigen, noch nicht näher studirten Fettsäure erwies.

Im Anschluss an diese Versuche wurde die Darstellung einer Isodulcitcarbonsäure mit Hülfe von Blausäure nach der Vorschrift von Kiliani versucht.

Die Reaction verläuft genau so, wie sie von Kiliani für die Zuckerarten beschrieben ist. Es bildet sich beim gelinden Erwärmen einer concentrirten Isodulcitolösung mit der berechneten Menge 80 procent. Blausäure unter Verschwinden des Geruches nach Blausäure und Gelbfärbung das Ammoniaksalz einer Säure, welche durch Zusatz von Barythydrat in ein krystallisirtes Barytsalz übergeführt wurde.

Ber. für $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$	Gefunden
Ba 24.70	24.54 pCt.

Versuche zur Isolirung des Cyanhydrins oder Säureamids verliefen resultatlos.

Das Barytsalz wurde nach dem Verjagen des Ammoniaks mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Bei dem Eindampfen krystallisirt das Lacton der Isodulcitcarbonsäure in feinen, farblosen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 169°.

Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C 43.75	43.65 pCt.
H 6.25	6.47 »

Durch längeres Kochen des Lactons mit Calciumcarbonat, Filtriren und Abdampfen wurde ein gummiartiges Kalksalz der Säure erhalten.

Ber. für $(C_7H_{13}O_7)_2Ca$	Gefunden
Ca 8.73	8.39 pCt.

Nachtrag: Der letzte Theil unserer Untersuchung deckt sich, wie wir bei der Correctur unserer Arbeit ersehen, mit einem Theil der Resultate, welche E. Fischer und J. Tafel im letzten Heft dieser Berichte pag. 1657 mitgetheilt haben. Wir beabsichtigen nach Neubeschaffung von Isodulcit die Isodulcitionsäure weiter zu studiren.