

benzol löste es sich etwas — allerdings nicht ganz ohne Zersetzung —; ferner löste es sich etwas in geschmolzenem Naphtalin.

0.1574 g Sbst.: 0.0995 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.2255 g Sbst.: 0.5233 g AgCl + AgBr = 0.4524 g AgCl. — 0.2083 g Sbst.: 0.4862 g AgCl + AgBr = 0.4201 g AgCl.

(C₂H₂ClBr). Ber. C 17.0, H 1.4, Cl 25.1, Br 56.5.

Gef. » 16.5, » 2.0, » 24.5, 25.2, » 56.5, 57.0.

Eine kryoskopische Molekelgewichtsbestimmung, durch die eine wesentliche Aufklärung dieser Polymeren zu erhoffen war, misslang, weil das in geschmolzenem Naphtalin zwar ausreichend lösliche Chlorbromäthylen sich nahe dem Erstarrungspunkte des Naphtalins schon auszuscheiden begann und nach einigen Erstarrungspunktsbestimmungen sich vollständig ausgeschieden hatte.

Bei einem Theile dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Maué bestens unterstützt worden.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

585. H. Kiliani und H. Naegell: Ueber Meta- und Para-Saccharin.

[Mittheilung aus der medicin. Abthlg. des Universitätslaborat. Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 16. October 1902.)

Meta- und Para-Saccharin entstehen neben einander bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf *d*-Galactose¹⁾; die Constitution beider Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Das Meta-Saccharin, welches zuerst aus Milbzucker gewonnen wurde, enthält eine normale Kohlenstoff-Kette, ferner ein endständiges CH₂.OH und ist ein γ -Lacton²⁾; fraglich blieb dagegen bisher noch die Stellung der CH₂-Gruppe im Molekül der entsprechenden Säure:

I. CH₂(OH).CH₂.CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH

oder II. CH₂(OH).CH(OH).CH(OH).CH₂.CH(OH).COOH

oder III. CH₂(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH₂.COOH.

Eine theilweise Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten war mittels der Abbau-Methode zu erhoffen, welche inzwischen Ruff ausgearbeitet und in erfolgreicher Weise angewendet hat³⁾. Die Verbindung III müsste, wenn sie überhaupt von Hydroperoxyd angegriffen

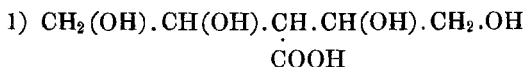
¹⁾ Kiliani und Sanda. diese Berichte 26, 1649 [1893].

²⁾ Kiliani, diese Berichte 18, 642 [1885].

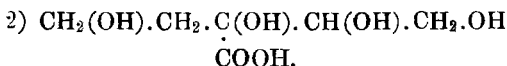
³⁾ Diese Berichte 31, 1573 [1898]. S. besonders auch diese Berichte 35, 2360 [1902].

wird, eine Pentose $C_5H_{10}O_5$ liefern, I und II dagegen werden in $C_5H_{10}O_4$ übergehen; der bei unseren Versuchen gewonnene Zucker hat thatsächlich die letztere Zusammensetzung: Die obige Formel III ist demnach unmöglich.

Die Para-Saccharinsäure enthält eine verzweigte Kohlenstoff-Kette, entsprechend der α -Aethylbuttersäure; für ihre Constitution bestehen z. Zt. noch zwei Möglichkeiten¹⁾:



oder



Vom theoretischen Standpunkte aus schien zwar auch hier die Anwendung der Ruff'schen Methode angezeigt, im gleichen Sinne wie beim Meta-Saccharin; praktische Erfahrungen sprachen jedoch dagegen. Zunächst war in diesem Falle eine Ketose zu erwarten, deren Reindarstellung ziemlich schwierig sein und nur dann gelingen dürfte, wenn erhebliche Mengen von Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen; dies war aber von vornherein ausgeschlossen. Die Darstellung des Para-Saccharins ist eine recht mühevoll und die Ausbeute überdies eine sehr geringe. Wir versuchten deshalb, auf anderem Wege eine Entscheidung zu treffen: Die Verbindungen 1) und 2) müssen bei der Oxydation mit Salpetersäure je eine dreibasische Säure $C_6H_8O_8$ liefern; bei dem Producte aus 1) befänden sich aber die beiden endständigen Carboxyle in γ -Stellung zu je einem Hydroxyl, es bestände also wenigstens die Möglichkeit, dass die fragliche Säure besondere Neigung zur Bildung eines gut krystallisirenden Doppellactons besitzen würde, ähnlich wie die *l*-Mannozuckersäure (Meta-Zuckersäure) wogegen bei dem entsprechenden Oxydationsproducte von 2) überhaupt keine Neigung zur Laktonbildung zu erwarten war; ausserdem könnte die betreffende dreibasische Säure aus 2) vielleicht identisch sein mit der schon bekannten Oxycitronensäure²⁾. Der bezügliche Versuch hat leider nach all' diesen Richtungen ein negatives Resultat ergeben und besitzt eben deshalb nur zweifelhafte Beweiskraft.

Die hier skizzirten Versuche gaben zugleich Veranlassung, die Darstellung der beiden Saccharine wesentlich zu verbessern; es ergab sich nämlich Folgendes: 1. die basischen Calciumsalze, welche während der vierwöchentlichen Reaktionsdauer ausfallen und früher unbeachtet gelassen wurden, enthalten nennenswerthe Mengen von Saccharinat; 2. das früher empfohlene nachträgliche Erhitzen der

¹⁾ Kiliani und Sanda, l. c.

²⁾ Pawolleck, Ann. d. Chem. 178, 150 [1875]. v. Lippmann, diese Berichte 16, 1078 [1883].

noch alkalischen Lösung »behufs Reinigung« kann unterlassen werden; 3. die vom Kalk befreite Säurelösung wird besser vollständig mit kohlenurem Baryum neutralisirt, während früher $\frac{1}{3}$ -Sättigung empfohlen wurde. Demgemäss gestaltet sich jetzt die Darstellung folgendermaassen:

Eine Mischung von 1 Theil *d*-Galactose + 10 Theilen Wasser + 0.5 Theilen frisch bereitetem Kalkhydrat wird in gut verschlossener Flasche anfangs häufig durchgeschüttelt, dann 4 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der entstandene voluminöse Niederschlag (von basischen Kalkverbindungen) wird nun auf einer Nutsche gesammelt, aber erst nach dem Abtropfen zusammengesaugt, mit Wasser gewaschen, bis dieses nahezu farblos bleibt, hierauf zuerst durch Kohlensäure, dann durch Oxalsäure vom Kalk befreit und die so gewonnene Säurelösung durch Kochen mit Baryumcarbonat neutralisirt; nach entsprechender Verdampfung, vorsichtiger Sättigung mit Alkohol und namentlich nach Impfung mit krystallisirtem Baryumsaccharinat beginnt bald Krystallisation des von Sanda entdeckten interessanten Doppelsalzes; sie wird durch häufiges Umschwenken befördert, ist aber erst nach einigen Wochen vollendet. (Ausbeute 3—6 pCt. vom Gewichte der *d*-Galactose.)

Die von jenem basischen Niederschlage abfiltrirte Calciumsalzlösung wird mittels Kohlensäure neutralisirt, filtrirt, bis zum doppelten Gewichte der verwendeten Galactose verdampft, mit Alkohol gesättigt und stehen gelassen, bis die Krystallisation des metasaccharinsäuren Calciums vollendet ist. Das Filtrat liefert nach sorgfältiger Zerlegung durch Oxalsäure, Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat (auch ohne vorherige Entfernung der Milchsäure), Eindampfen und Sättigung mit Alkohol beim Stehenlassen im verschlossenen Kolben eine voluminöse Krystallisation des Baryumdoppelsalzes¹⁾.

Zur Reinigung des Letzteren übergiesst man dasselbe im Erlenmeyer-Kolben mit der gleichen Menge heissen Wassers; nach völligem Erkalten veranlasst Reiben der Wand oder Impfung mit festem Salz alsbald reichliche Krystallisation, welche durch kräftiges Absaugen und tropfenweises Aufgiessen von 50-procentigem Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Die Mutterlauge liefert nach Sättigung mit Alkohol eine zweite Krystallisation. — Oder man löst das rohe Salz in 4 Theilen heissen Wassers, kocht mit Blutkohle und sättigt die filtrirte Lösung mit Alkohol, wozu etwa 3 Theile erforderlich sind.

Den Schmelzpunkt des gereinigten Salzes fand Sanda zu 86—87°; die neuerdings dargestellten Salze zeigten zum Theil einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt, welcher einfach durch das wechselnde Ueberwiegen der Meta- oder der Para-Verbindung bedingt sein dürfte.

Zur Trennung der beiden Saccharine, welche in dem Baryumdoppelsalze stecken, hat sich uns folgendes Verfahren bewährt:

¹⁾ Demnach würde die ganze Darstellung noch wesentlich einfacher werden, wenn man von vornherein das Kalkhydrat durch Barythydrat ersetzen könnte. Dies ist jedoch unmöglich: die Einwirkung von Barythydrat auf *d*-Galactose bei gewöhnlicher Temperatur liefert keines der beiden Saccharine.

Nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure wird zum dicken Syrup verdampft, dieser in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols vermischt. Innerhalb 24 Stunden entsteht eine starke Metasaccharin-Kruste, von welcher die Lösung einfach abgossen werden kann.

Letztere wird abermals zum dickflüssigen Syrup verdunstet und dieser im Kolben mit $\frac{1}{2}$ Volumen absolutem Alkohol vermischt, welcher — bei Schutz vor Verdunstung — innerhalb einiger Tage den Rest des Metasaccharins zur Krystallisation bringt; die abgesaugte Mutterlauge darf jetzt als reine Parasaccharinlösung benutzt werden, denn sie liefert nach dem Kochen mit Calciumcarbonat und Sättigen mit Alkohol kein krystallisirtes Calciumsalz mehr, auch nicht, wenn sie mit metasaccharinsaurem Calcium geimpft wird.

Das Umkrystallisiren des rohen Metasaccharins erfolgt bequem so: Man löst dasselbe in der gleichen Gewichtsmenge heissen Wassers, filtrirt sofort in einen conischen Kolben, spült mit wenig 95-proc. Alkohol nach, giebt dann zu der Lösung das gleiche Volumen absoluten Alkohols und sättigt endlich mit Aether. Es bilden sich rasch derbe Krusten, von welchen nach 12-stündigem Stehen (im bedeckten Kolben) abgossen wird.

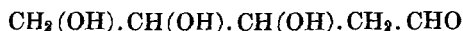
Oxydation des metasaccharinsauren Calciums durch Hydroperoxyd. Das Calciumsalz wird in 12 Theilen heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit dann bis auf 30° abgekühlt, wodurch ohne Schwierigkeit eine dauernd übersättigte Lösung erhalten wird. Hierauf fügt man auf je 1 g Calciumsalz 1 ccm 30-proc. Hydroperoxydlösung und 0.2 ccm liquor ferri subacetici Ph. G. hinzu, vertheilt die Mischung auf mehrere Kölbchen (von etwa 50 ccm Inhalt), indem man Letztere fast völlig füllt, und digerirt nun bei 30° im Wasserbade. Nach wenigen Minuten beginnt die Kohlensäureentwicklung; nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden steigert man die Temperatur auf 40°, und nach einer weiteren halben Stunde ist die Reaction in der Regel beendet. Die schwach roth gefärbte Lösung wird von dem Niederschlage (Eisenhydroxyd mit wenig Calciumsalz) abgesaugt, im Vacuum bei niedriger Temperatur zum dünnen Syrup verdampft und dieser mit 50-proc. Alkohol gesättigt, um zunächst die Hauptmenge des noch vorhandenen Kalksalzes in möglichst krystallinischer Form abzuscheiden. Die filtrirte Lösung wird abermals im Vacuum zum Syrup verdampft und dieser im conischen Kolben allmählich mit dem sechsfachen Gewichte absoluten Alkohols vermischt; nach 12-stündigem Stehenlassen (unter Verschluss) wird filtrirt und zur Lösung unter beständigem Umschwenken $\frac{1}{3}$ Volumen Aether gegeben, um den letzten Rest der Calciumsalze zu fällen. Die hiervon abgetrennte Lösung hinterlässt beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure die Metasaccharopentose als hellgelben Syrup (15—18 pCt. Ausbeute), welcher all-

mählich erstarrt. Aus dieser rohen Krystallmasse sind, sobald dieselbe möglichst ausgetrocknet ist, sehr leicht schöne, reine Krystalle zu gewinnen, wenn man jene in einem Kölbchen in der gleichen Gewichtsmenge reinsten Methylalkohols in der Kälte löst, was bei fleissigem Umschwenken des gut verschlossenen Gefässes in 1—2 Stdn. zu erreichen ist, und dann allmählich 1.5 Theile absoluten Aethers hinzugemischt: Innerhalb 4—8 Tagen entstehen sehr hübsche, tafelförmige Krystalle des Zuckers. Dieser ist äusserst hygroskopisch, selbst nach völliger Trocknung zerfliesst er allmählich an der Luft; der Schmelzpunkt frisch getrockneten und reinsten Materials wurde zu 95° gefunden; optisches Drehungsvermögen konnte bei einer 5-proc. Lösung in 2 dm langer Schicht nicht nachgewiesen werden; die Analysen ergaben die Formel $C_5H_{10}O_4$.

0.251 g vacuumtr. Subst.: 0.411 g CO_2 , 0.1717 g H_2O . — 0.2016 g vacuumtr. Subst.: 0.3286 g CO_2 , 0.1474 g H_2O .

$C_5H_{10}O_4$. Ber. C 44.77, H 7.46.
Gef. » 44.66, 44.46, » 7.65, 8.18.

Da eine Pentose mit nur vier Sauerstoffatomen nicht aus einem Körper mit Formel III (S. 3528) entstanden sein kann, so ist Letztere hiermit ausgeschlossen. Demnach bliebe für die Metasaccharinsäure nur mehr die Wahl zwischen I und II, d. h. es wäre noch zu entscheiden, ob sich die CH_2 -Gruppe in β - oder in δ -Stellung zum Carboxyl befindet. Wir hatten gehofft, hierüber Aufschluss zu gewinnen, einerseits indem wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die gewonnene Pentose versuchten, andererseits durch Prüfung der entsprechenden Trioxypentansäure auf ihre Befähigung zur Lactonbildung. Ein Zucker von der Constitution



wird sich voraussichtlich schlecht zur Osazonbildung eignen, während die durch Oxydation daraus entstehende Trioxypentansäure wahrscheinlich grosse Neigung zur Bildung eines γ -Lactons besitzen wird. Bei einem Zucker dagegen, welcher sich von der Metasaccharinsäure I (S. 3528) ableitet, wäre nach beiden Richtungen das gegentheilige Ergebniss zu erwarten.

Die Einwirkung von frisch destillirtem Phenylhydrazin auf Metasaccharopentose in absolut-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur lieferte erst nach vollständiger Verdunstung der Mischung im Vacuum ein theilweise krystallisirendes Product (Hydrazon), und als dieses nun mit essigsäurem Phenylhydrazin 10 Minuten in heissem Wasser erhitzt wurde, bildete sich ein rothes Oelharz, dessen absolut-alkoholische Lösung bei langsamer Verdunstung wohl einige gelbe, krystallinische Körner abschied, aber in so geringer Menge,

dass zur sicheren Charakterisirung derselben unverhältnissmässig grosse Mengen des kostbaren Zuckers hätten verarbeitet werden müssen.

Die Oxydation der Pentose durch Brom — nach bekannter Methode — erfolgt sehr glatt. Die entstehende Trioxypentansäure verwandelt sich beim Eindampfen in ein Lacton, dessen Gegenwart durch einen Titrationsversuch festgestellt wurde: Der aus 1.3 g reinstem Zucker gewonnene Säuresyrup verbrauchte bei gewöhnlicher Temperatur nur 8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge bis zum Eintritt alkalischer Reaction; diese verschwand aber rasch beim Erwärmen, und erst nach Verbrauch von insgesamt 39.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Lauge war dauernde Neutralisation erzielt. Leider wurde weder das Lacton selbst, noch das entsprechende Calcium- und Kalium-Salz krystallisirt erhalten.

Die oben beschriebenen Versuche lassen also vermuthen, dass die Metasaccharinsäure wahrscheinlich die Constitution II (S. 3528) besitzt, d. h. die CH_2 -Gruppe in β -Stellung enthält; ein endgültiger Beweis dafür ist freilich noch beizubringen; es soll deshalb demnächst die dem Metasaccharin entsprechende zweibasische Säure — die Trioxypentadipinsäure — einer neuen Untersuchung unterworfen werden.

Schliesslich soll noch die in der Einleitung angedeutete Oxydation des Parasaccharins kurz besprochen werden: 10 g im Vacuum möglichst ausgetrockneter Parasaccharinsyrup wurden mit 20 g Salpetersäure (1.2 g spec. Gewicht) 3 Stdn. im Wasserbade auf 45° erwärmt. Beim darauffolgenden Eindampfen verblieb ein Syrup, aus welchem nur etwas Oxalsäure auskrystallisirte. Diese wurde, nach Verdünnung des Syrups mit Wasser, durch Zusatz der gerade nöthigen Menge Calciumcarbonat abgeschieden und die filtrirte Lösung abermals zum Syrup verdunstet. Durch Schütteln des Letzteren mit Aether liess sich wohl eine kleine Menge einer syrupösen Säure ausziehen, welche jedoch keinerlei Neigung zur Krystallisation zeigte. Beim Neutralisiren des ganzen Syrups mit Calciumcarbonat in der Hitze schied sich nur eine sehr geringe Menge eines stark gefärbten, schwer löslichen Calciumsalzes ab und dabei wurde die Lösung — unter anderweitiger Zersetzung — tief dunkelroth. Auch die weiteren Versuche, unter den Oxydationsproducten die Oxycitronensäure oder irgend einen anderen krystallisirbaren Körper aufzufinden, blieben bisher erfolglos. Es sollen deshalb neue Versuche betreffs des Parasaccharins begonnen werden.
