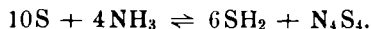


Versuche ähnlicher Art an den Metallammoniumverbindungen haben zu einem Ziele bisher noch nicht geführt; es liegt dies wahrscheinlich an der Unbeständigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Metallstickstoffverbindungen, welche zum Theil ausserordentlich leicht unter Wasserstoffentwicklung in die stabileren Metallamide übergehen; mit der weiteren Aufklärung auch dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt.

Zusammenfassung.

Beim Auflösen von Schwefel in verflüssigtem Ammoniak und der Bildung des sogenannten Sulfammoniums vollzieht sich eine umkehrbare Reaction etwa nach folgendem Schema:



Den entstandenen Schwefelwasserstoff kann man mit Hilfe von Jodsilber ausfällen und aus dem Rückstand Schwefelstickstoff gewinnen, womit eine neue Synthese dieser letzteren Verbindung gegeben ist. Die Umkehrung der Reaction lässt sich erreichen, wenn man eine Lösung von Schwefelstickstoff in verflüssigtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt.

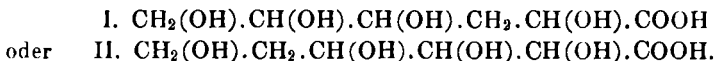
Die purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlösung ist wahrscheinlich auf eine colloïdale Lösung elementaren Schwefels zurückzuführen, deren Existenz an die Gegenwart von Schwefelammonium geknüpft ist.

463. H. Kiliani und P. Loeffler: Constitution der Metasaccharinsäure.

[Aus d. medicin. Abth. d. Univ.-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Die früheren Arbeiten¹⁾ hatten die Constitution der Metasaccharinsäure soweit aufgeklärt, dass nur noch festzustellen war, ob der CH₂-Gruppe die β- oder die δ-Stellung im Molekül zukommt:

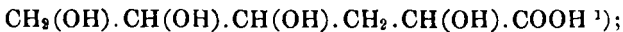


Behufs Beantwortung dieser Frage haben wir die Metasaccharopentose, C₅H₁₀O₄, nach verbesserter Methode in grösserer Menge dargestellt, den Zucker durch Brom in die entsprechende Pentantriolsäure verwandelt und zuerst versucht, ob es trotz der ungünstigen Erfahrungen Naegell's²⁾ nicht doch gelingen möchte, den weiteren Abbau

¹⁾ Diese Berichte 18, 642 [1885]; 35, 3528 [1902].

²⁾ Dissert. Freiburg i. B. 1902, S. 33.

zu einer Tetrose ($C_4H_8O_4$ bei I, $C_4H_8O_3$ bei II) durchzuführen; dies war jedoch unmöglich, die Ausbeute war durchweg zu schlecht. Dagegen konnten wir sicher feststellen, dass die erwähnte Pentantriolsäure beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure normales Valerolacton liefert. Dadurch ist einwandfrei bewiesen, dass die Pentansäure ein Hydroxyl am γ -Kohlenstoff enthält; dieser Kohlenstoff nimmt aber in der Metasaccharinsäure die δ -Stellung ein, folglich bleibt für CH_2 nur die β -Stellung übrig, und demnach ist die Constitution der Metasaccharinsäure endgültig auszudrücken durch die Formel:



Metasaccharopentose ist $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CHO$ und die zugehörige Pentantriolsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.COOH$.

Dieser Befund darf zugleich als weiterer Beweis für die wahrscheinliche Richtigkeit des Ideenganges von Windaus²⁾ betr. Saccharinbildung angesehen werden³⁾.

Nebenbei haben wir von der Metasaccharopentose ein krystallinisches Benzylphenylhydrazon dargestellt, und bei der Reduction der Pentantriolsäure durch Jodwasserstoff erhielten wir neben Valerolacton eine Säure, deren Calciumsalz gut krystallisirt; die (in geringer Menge gewonnene) Säure dürfte die Formel $C_5H_8O_3$ haben und ungesättigt sein, wobei daran zu erinnern ist, dass Kiliani bei der analogen Reduction des Saccharons ebenfalls eine ungesättigte Säure beobachtete⁴⁾, welche nach ihrer Beschreibung identisch sein muss mit der kurze Zeit später⁵⁾ von Conrad und Guthzeit dargestellten Methylglutaconsäure.

Darstellung der Metasaccharopentose. Naegell hatte hierzu das Calciumsalz des Metasaccharins verwendet; dasselbe eignet

¹⁾ Die früher (l. c.) beschriebene Trioxy-adipinsäure enthält folglich auch das CH_2 in der β -Stellung.

²⁾ Chem.-Ztg. 29, 564 [1905].

³⁾ Aufzuklären bleibt noch, weshalb anscheinend die einzelnen Saccharine nur aus bestimmten Zuckerarten entstehen. In dieser Richtung lässt sich vorläufig ein etwaiger Zusammenhang mit der Stellung der Hydroxyle in den verwendeten Zuckerarten nicht erkennen. (Vergl. Bertrand, Bildung von Oxygluconsäure, Ann. chim. phys. [8] 3, 181.) Da ich aber kürzlich fand, dass das Isosaccharin auch aus Traubenzucker entsteht (freilich in geringer Menge), vermuthe ich, dass die bisher beobachteten Verschiedenheiten bei den einzelnen Zuckern mehr quantitativer als qualitativer Natur sind.

Kiliani.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 218, 368 [1883].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 222, 259 [1884].

sich jedoch schlecht wegen seiner Schwerlöslichkeit, und es liefert nur 15—18 pCt. rohen Zucker. Dagegen erhält man ca. 36 pCt. reines Product bei Benutzung des Baryumsalzes¹⁾ und des folgenden Verfahrens:

Zu einer Lösung von 1 Th. metasaccharinsaurem Baryum in 10 Th. Wasser setzt man 0.2 Th. Liq. ferri subacet. und dann tropfenweise 1.4 Vol.-Th. 30-proc. Hydroperoxyd. Die Mischung wird in Kölbchen von je 50 cem vertheilt, 2 Stunden auf 35° und schliesslich $\frac{1}{2}$ Stunde auf 38—39° erwärmt. Man saugt die Lösung ab, verdampft sie im Vacuum bis auf 1.25 Theile und fügt zum dünn-syrupösen Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols. Die klar gewordene alkoholische Zuckerlösung wird abgegossen, im Vacuum bis zu 0.75 Theilen concentrirt und wieder mit absolutem Alkohol vermischt. Die hierbei gewonnene alkoholische Lösung liefert einen Verdunstungsrückstand, welcher nach kräftigem Reiben bald krystallisirt. Weitere Mengen des Zuckers sind zu erhalten aus den Niederschlägen, welche der Alkohol erzeugt hatte, indem man dieselben im Minimum von Wasser löst, wieder mit absolutem Alkohol fällt und die alkoholische Lösung ebenfalls im Vacuum eindampft. Zur endgültigen Reinigung löst man den rohen Zucker in 5 Th. absoluten Alkohols, fügt $\frac{1}{3}$ Vol. Aether hinzu, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt die jetzt farblose Zuckerlösung und überlässt sie der Verdunstung. Der verbleibende Syrup erstarrt beim Rühren leicht zu rein weisser Krystallmasse.

Benzylphenylhydrazon der Metasaccharopentose. 0.5 g Zucker + 5 g 96-procentigem Alkohol + 0.7 g Benzylphenylhydrazin werden nach 12-stündigem Stehen im bedeckten Kölbchen im Vacuum zum Syrup verdunstet, der beim Umrühren allmählich fest wird. Die Masse wird unter Erwärmen in wenig Aceton gelöst, dann die Lösung mit Wasser gesättigt. In einigen Stunden entstehen prismatische Nadeln, gelblich-weiss, Schmp. 117—118°.

0.1660 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 12 cem N (17°, 750 mm).

(C₅H₁₀O₃)N₂C₁₃H₁₂. Ber. C 68.72, H 7.07, N 8.93.

Gef. » 69.04, » 7.15, » 9.28.

Ein Osazon war nicht zu gewinnen.

Reduction der Pentantriolsäure durch Jodwasserstoff. Zur Darstellung der Säure verwendet man zweckmässig auf 1 Theil Zucker in 5 Theilen Wasser 1.3 Theile Brom. Da bisher weder die Säure noch deren Lacton krystallisirt erhalten werden konnten²⁾, benutzten wir zum Reductionsversuche das in bekannter Weise dargestellte, durch Alkohol gefällte und gut getrocknete, amorphe Calciumsalz.

1 Theil Calciumsalz + 0.35 Theile rother P + 8 Theile concentrirter JH (Sdp. 127°), im Einschmelzrohr 7 Stunden auf 140° erhitzt, lieferten bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf neben

¹⁾ Vergl. Darstellung d. Parasaccharopentose, diese Berichte 37, 1200 [1904].

²⁾ Nach unseren neuesten Beobachtungen liefert die Säure ein krystallisiertes Chininsalz.

dem gesuchten Lacton eine wesentliche Menge eines wasserunlöslichen Oeles (Jodürs?); dieses wurde abgetrennt und mit 3 Theilen concentrirtem JH und 0.2 Theilen rothem P nochmals 7 Stunden, aber auf 170° erhitzt. Erneute Behandlung mit Wasserdampf ergab abermals ein lactonhaltiges Destillat, welches — vereinigt mit dem früheren — durch Pottasche neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und 5 Mal mit Aether geschüttelt wurde. Der Aetherextract war nicht ganz klar in Wasser löslich, er lieferte aber beim längeren Kochen mit Baryumhydrat und Reinigung der Lösung mittels Kohlensäure in guter Ausbeute ein Baryumsalz, dessen concentrirte Lösung auf Zusatz von Silbernitrat (1 : 3) sofort einen dicken Brei eines aus heissem Wasser leicht umkrystallisirbaren Silbersalzes ergab. Das lufttrockne Salz ist frei von Krystallwasser ¹⁾:

0.2756 g Sbst.: 0.1322 g Ag.

AgC₅H₉O₃. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.33.

Zum Vergleich haben wir ein von Kahlbaum bezogenes Valerolacton in das Silbersalz verwandelt, und Hr. Professor Osann hatte die Güte, dieses Präparat krystallographisch mit jenem zu vergleichen, welches wir aus der Pentantriolsäure gewonnen hatten. Nach Osann sind »beide Salze zweifellos identisch«, was nur möglich ist, wenn die Pentansäure selbst ein Hydroxyl in γ -Stellung enthält.

Nebenproduct bei der Reduction. Nach beendigter Wasserdampfdestillation wurde der Retorteninhalt vom rothen Phosphor abfiltrirt und die wässrige Lösung mit Silberoxyd versetzt bis zur Entfernung des Jodwasserstoffs. Nach dem Absaugen des Jodsilbers kochten wir mit überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction und filtrirten. Durch Eindampfen der Flüssigkeit resultirte ein Syrup, der nach einigem Rühren sofort krystallinisch erstarrte. Dieses Calciumsalz, in wenig Alkohol gelöst und bis zur Sättigung mit Aceton versetzt, liefert schön ausgebildete, derbe, luftbeständige Prismen.

0.1758 g Sbst.: bei 115—120°: 0.0202 g H₂O, beim Glühen: 0.0328 g CaO.

Ca(C₅H₇O₃)₂.2H₂O. Ber. H₂O 11.76, Ca 13.07.

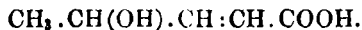
Gef. » 11.55, » 13.34.

0.1402 g Sbst.: 0.203 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

Ca(C₅H₇O₃)₂.2H₂O. Ber. C 39.21, H 5.91.

Gef. » 39.49, » 5.78.

Unseres Wissens ist ein gleich zusammengesetztes Salz mit gleichen Eigenschaften bisher noch nicht beschrieben worden. Vielleicht besitzt die Säure die Constitution:



¹⁾ Vergl. Wolff, Ann. d. Chem. 208, 107.