

Diese Auffassung der Konstitution des »Oxycarbostyrils« gedenke ich demnächst experimentell zu prüfen; vorläufig will ich nur hervorheben, daß alles, was über die Verbindung seitens Friedländer und Ostermaier bekannt gegeben wurde, mit meiner Formel vollkommen im Einklang steht.

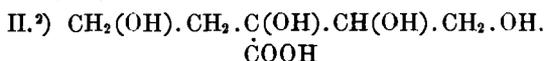
Lwów, Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

608. H. Kiliani und A. Sautermeister: Derivate der C₅-Zucker aus Meta- und Para-Saccharin.

[Aus der Medizin. Abt. des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. Baden.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1907.)

Meta- (I) und Para- (II) Saccharinsäure besitzen völlig verschiedene Konstitution:



Trotzdem krystallisieren ihre Bariumsalze zusammen aus³⁾, und ihre Chininsalze zeigen bei fast gleicher Löslichkeit den gleichen Schmelzpunkt⁴⁾. Jede der beiden Säuren läßt sich ferner leicht abbauen zu dem entsprechenden C₅-Zucker, von welchem der eine (aus I) ein Aldehyd [Pentan-3.4.5-triolal⁵⁾], der andere (aus II) ein Keton [Pentan-1.4.5-triol-3-on⁶⁾] sein muß. Merkwürdigerweise sind nun wieder die Oxime dieser beiden, so verschieden konstituierten Zuckerarten einander zum Verwechseln ähnlich: Beide krystallisieren sehr leicht, sie sind in Wasser schwerer löslich als Kochsalz, sie haben fast identischen Schmelzpunkt und nahezu gleiches Drehungsvermögen.

Oxim des Pentan-3.4.5-triolals. Zu dem abgewogenen Zucker wird das berechnete Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der entsprechenden Menge *n*-Sodalösung, gegeben; man schwenkt um und läßt zwei Tage ruhig stehen. Bei darauf folgender Verdunstung im Vakuum über Schwefelsäure erhält man bald dünn-prismatische Krystalle in erheblicher Menge (ca. 50 % Ausbeute); diese sind durch

¹⁾ Diese Berichte **38**, 2667 [1905]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 1200 [1904].

³⁾ Diese Berichte **26**, 1652 [1893]. ⁴⁾ Diese Berichte **37**, 1202 [1904].

⁵⁾ loc. cit. Metasaccharopentose benannt.

⁶⁾ loc. cit. Parasaccharopentose benannt.

vorsichtiges Waschen mit dem Minimum von Wasser leicht vom Chlornatrium zu befreien und dann direkt analysenrein:

0.1418 g schwefelsäure-trockner Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.2546 g desgl.: 21 ccm N (20°, 744 mm).

C₅H₁₁O₄N. Ber. C 40.23, H 7.43, N 9.41.

Gef. » 40.62, » 8.06, » 9.25.

Schmp. 135—136°; Drehung $[\alpha]_D = +10.6^\circ$ (0.6324 g in 15 ccm H₂O im 2-dm-Rohr: $\alpha = +0.9^\circ$).

Oxim des Pentan-1.4.5-triol-3-ons: Darstellung genau wie bei dem Pentantriolal.

Gef. C 40.30, H 7.78, Schmp. 136—137°. Drehung $[\alpha]_D = +11.8^\circ$ (0.4872 g in 15 ccm H₂O im 2-dm-Rohr: $\alpha = +0.77^\circ$).

Das Pentantriolal wurde ferner noch reduziert zu dem entsprechenden Pentan-1.2.3.5-tetrol:



Hierzu benutzten wir zuerst die neue Methode von Neuberg und Marx¹⁾, welche die Anwendung von metallischem Calcium unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd empfehlen. In unserem Falle hat sich jedoch das Verfahren nicht bewährt: Nachdem auf 5 g Pentose unter kräftigem Turbinieren und Eiskühlung innerhalb 8 Stunden 35 g Calcium verwendet worden waren, reduzierte die Flüssigkeit noch sehr stark Fehlings Lösung, während der massenhaft entstandene, voluminöse Niederschlag von Calciumcarbonat das gleichmäßige Rühren und damit die weitere Reaktion störte. Sehr leicht gelang dagegen die Reduktion mittels Natriumamalgam: Als auf 5 g Zucker in 100 ccm Wasser unter Eiskühlung 340 g 3-proz. Amalgam (unter zeitweisem Neutralisieren mit Schwefelsäure) verbraucht worden waren, gab die Fehling-Probe ein negatives Resultat. Das gebildete Tetrol wurde dann in bekannter Weise (mittels absolutem Alkohol) vom Natriumsulfat befreit; es bildet nach dem Trocknen im Vakuum einen zähen Sirup, welcher nicht zum Krystallisieren zu bringen war; auch eine Kondensation des Produkts mit Benzaldehyd konnte nicht erzielt werden. Sehr gut krystallisiert aber das Tetra-benzoat des Tetrols (bereitet in üblicher Weise nach Baumann-Schotten): glänzende Nadelwarzen (aus heißem Alkohol), Schmp. 85—86°.

C₃₃H₂₈O₈. Ber. C 71.71, H 5.10.

Gef. » 71.43, » 5.16.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 3, 549 [1907].

Dieses Benzoat ist ebenso wie die Benzoyldextrose¹⁾ sehr beständig beim Erhitzen mit verdünnter Lauge oder Säure; leicht und vollständig wird es dagegen verseift, wenn man dazu nach dem Vorgange Kuenys Natriumäthylat benutzt:

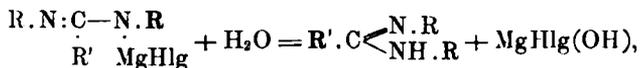
0.6 g Natrium wurden gelöst in 9 g absolutem Alkohol, dazu 3.4 g reinstes Benzoat, ferner noch 36 g absoluten Alkohols gegeben und die Mischung $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten entstand ein dicker Brei, von welchem sich eine Probe klar in Wasser löste; die Verseifung war also eine vollständige. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Tetrol zurückgewonnen, um festzustellen, ob dasselbe dann ebensowenig zum Krystallisieren zu bringen sei, wie das Rohprodukt. Zu diesem Zwecke wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol verdampft, dann mit Schwefelsäure angesäuert bis zur Tropäolinreaktion, die Benzoesäure mittels Äther entfernt, hierauf mit Natronlauge genau neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Letzterer hinterließ schließlich beim Verdunsten das Tetrol abermals als stark hygroskopischen Sirup. Bemerkenswert ist dessen ziemlich kräftiges Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$ annähernd $+ 29^\circ$; die Muttersubstanz, das Pentantriolal, dagegen haben Naegell und später Loeffler als optisch-inaktiv gefunden.

609. M. Busch und Richard Hobein: Magnesiumhalogenalkyl und Carbodiimide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1907.)

Nach den bei Alkylidenbasen²⁾ und Oximen³⁾ gemachten Erfahrungen war es von Interesse, auch Carbodiimide, $R.N:C:N.R$, auf ihr Verhalten gegen Organomagnesiumverbindungen zu prüfen. Tatsächlich zeigte sich, daß auch diese vermöge ihrer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung Magnesiumhalogenalkyl addieren, und zwar verläuft die Reaktion in den meisten der von uns untersuchten Fälle auch ziemlich glatt. Die entstehenden Additionsprodukte zerfallen bei Gegenwart von Wasser in normaler Weise:



¹⁾ Kueny, Ztschr. für physiol. Chem. **14**, 340 [1890].

²⁾ Busch und Rinck, diese Berichte **38**, 1767 [1905].

³⁾ Busch und Hobein, diese Berichte **40**, 2096 [1907].