

ein, und da nun Hr. Walden uns auf keine derselben verwiesen hat so mußten wir voraussetzen, daß er in keiner dieser Untersuchungen ein mit seinen eigenen experimentellen Ergebnissen vergleichbares Material gefunden hat. Hiernach erscheint unsere Bemerkung, daß sein Schlußfolgerungen mit den Ergebnissen der klassischen Untersuchungen Beckmanns nicht im Einklang stehen, als durchaus gerechtfertigt.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

## 27. H. Killiani: Über die C<sub>5</sub>-Zucker aus Meta- und Para-Saccharin.

[Aus der Medizin. Abt. d. Univ.-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 3. Januar 1908.)

Kürzlich wurde gemeldet<sup>1)</sup>, daß die Oxime der C<sub>5</sub>-Zucker aus Meta- und Para-Saccharinsäure »einander zum Verwechseln ähnlich« seien. Jetzt hat sich herausgestellt, daß diese beiden Oxime identisch sind. Hierfür sprach zunächst die krystallographische Untersuchung, welche Hr. Dr. Steinmetz (München, Institut v. Groth) ausführte.

»Beide Präparate (prismatische Krystalle, je ein Flächenpaar etwas breiter als die übrigen) zeigen optisch auffallende Übereinstimmung. Im konvergenten Licht sieht man nahezu normal eine optische Achse austreten. Die Hyperbel zeigt keine ausgesprochene Krümmung und steht zur langen Prismenkante senkrecht. Daneben tritt ein ebensolches, gleich orientiertes Achsenbild auf, das nur engere Ringe zeigt, und vermutlich dieselbe Achse, von anliegenden Prismenflächen abgelenkt, darstellt. Die Entfernung der beiden Zentren des Achsenbildes schwankt nur innerhalb 3° scheinbaren Winkels und ergibt keinen charakteristischen Unterschied zwischen beiden Präparaten.«

Hr. Dr. Matthes hat ferner festgestellt, daß ein Gemisch der beiden Oxime bei 136° schmilzt, während früher die Einzel-Schmelzpunkte zu 135—136° und 136—137° gefunden wurden.

Beide Oxime liefern endlich identische Tetrabenzoate von Schmp. 140° (Nadelbüschel aus heißem Alkohol).

C<sub>33</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>N. Ber. C 70.09, H 4.78.  
Gef. » 70.36, 69.87, » 5.01, 5.36.

Nun war zur ersten Bereitung des Para-Oxims (l. c.) ein Zucker verwendet worden, welchen Dr. Loeffler schon vor 3 Jahren dargestellt hatte; deshalb erweckte der obige auffällige Befund anfänglich den Verdacht, es möchte damals bei der Etikettierung des Präparates ein Irrtum untergelaufen sein. Als aber Matthes aus vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4294 [1907].

rätigem reinstem Para-Saccharin neuerdings den C<sub>5</sub>-Zucker bereitete, verhielt sich letzterer gegenüber Hydroxylamin usw. genau wie jenes ältere Präparat. Damit tauchte aber die Frage auf: Sind etwa die beiden C<sub>5</sub>-Zucker selbst identisch? Dies ist tatsächlich der Fall: Meta- und Para-Saccharinsäure liefern bei der Oxydation mittelst Hydroperoxyd den nämlichen C<sub>5</sub>-Zucker und zwar die Aldose, welche der Meta-Saccharinsäure entspricht. Das früher als Para-Saccharopentose bezeichnete, vermeintliche Pentan-1.4.5-triol-3-on ist wieder aus der Literatur zu streichen.

Für die Identität der beiden Zucker spricht zunächst abermals der krystallographische Befund des Hrn. Dr. Steinmetz:

»Die beiderlei Krystalle zeigen übereinstimmenden monoklinen Habitus. Die Auslöschungsrichtung ist parallel bzw. senkrecht zu den längsten Kanten. Bei paralleler Lage der beiderlei Krystalle ergibt sich eine so nahe Übereinstimmung ihrer ebenen Winkel, daß die Krystalle tatsächlich als identisch angesehen werden dürfen.«

Gegen die Identität schien noch zu sprechen das von Naegell<sup>1)</sup> einerseits und Loeffler<sup>2)</sup> andererseits betonte verschiedenartige Verhalten der beiderlei Krystalle beim Liegen an der Luft, sowie die Differenz im Schmelzpunkte. Ich habe aber gefunden, daß die Krystalle des Meta-Zuckers nur bei hohem Feuchtigkeitsgehalte der Luft zerfließlich sind; prächtig ausgebildete, derbe Krystalle blieben in meinem Arbeitsraume mehrere Tage lang auf einem Uhrglase, nur mit Trichter bedeckt, völlig unverändert; als ich dann zufällig im gleichen Raume eine große Menge Lösung verdampfte, zerflossen sie; zwei Tage später — bei warmer und relativ trockner Luft im Raume — waren die vorher entstandenen Siruptropfen von selbst wieder zu Krystallen erstarrt. Bei solchem Verhalten werden auch kleine Abweichungen im Schmelzpunkte erklärlich: Ich fand denselben jetzt zu 93°.

Beide Zucker sind optisch inaktiv. Dr. Loeffler hatte sogar bei einer 17-prozentigen Lösung des Meta-Zuckers im 2-dm-Rohr keine Drehung beobachten können.

Daß der Zucker aus Meta-Saccharinsäure eine Aldose ist, wurde schon früher festgestellt durch seine Umwandlung in eine Pentantriolsäure und durch deren Reduktion zu normalem Valerolacton<sup>3)</sup>. Als Bestätigung im gleichen Sinne kann noch gelten die Oxydierbarkeit dieses Zuckers zu einer Dioxyglutarsäure<sup>4)</sup>.

Für den Zucker aus Para-Saccharinsäure wurde jetzt gefunden, daß derselbe bei der Oxydation mittelst Brom ebenfalls Pentantriol-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 3532 [1902].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 1201 [1904].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 2669 [1905].    <sup>4)</sup> Ebenda 3625.

säure liefert, also keine Ketose ist<sup>1)</sup>, und die aus beiden Zuckern gewonnenen Pentantriolsäuren ergeben unter gleichen Bedingungen und in gleich guter Ausbeute das nämliche Phenylhydrazid.

Wird eine Lösung von 1 Tl. jedes der beiden C<sub>5</sub>-Zucker in 5 Tln. Wasser mit 2 Tln. Brom versetzt und andauernd umgeschwenkt, so ist in beiden Fällen das flüssige Brom nach 16—20 Minuten verschwunden unter fühlbarer Erwärmung. Nach Beseitigung des Bromwasserstoffs und des gelösten Broms durch Silbercarbonat<sup>2)</sup> wurde die filtrierte Lösung zum Sirup verdampft<sup>3)</sup>, dieser mit 1 Tl. absolutem Alkohol und 0.8 Tln. Phenylhydrazin vermischt. Schon nach 12 Stunden war eine beträchtliche Menge von Krystallen gebildet, nach insgesamt 36 Stunden ein dicker Brei entstanden. Die Krystalle, durch Absaugen und Waschen mit viel absolutem Alkohol abgetrennt, erwiesen sich als schwer löslich in kaltem Wasser, sie wurden aber leicht aufgenommen von 5 Tln. warmen Wassers; die mittels Blutkohle entfärbte und warm filtrierte Lösung lieferte bald nach dem Erkalten weiße, perlmutterglänzende, breite Plättchen, teils dicht über einander gelagert, teils zu Warzen vereinigt, vielfach an einem Ende zugespitzt, aber ohne scharfe Kanten; Schmp. 134°; im Vakuum kein Gewichtsverlust.

0.2146 g vakuumtrockne Sbst.: 0.4338 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O. —  
0.3212 g Sbst.: 31.8 ccm N (16°, 728 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 54.95, H 6.71, N 11.69.

Gef. » 55.26, » 6.86, » 11.20.

Wäre der aus dem Para-Saccharin gewonnene Zucker, entsprechend der ursprünglichen Annahme, eine Ketose, so müßte der Angriff durch das Brom erfahrungsgemäß weit langsamer erfolgen und er würde zu einer Zertrümmerung des Moleküls, Bildung von Glykolsäure, vielleicht auch Glycerinsäure, führen. Die beiden letzteren entstehen aber im speziellen Falle sicher nicht: Ich habe die aus Para-Zucker gewonnene, vom Brom befreite Säurelösung <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden mit Calciumcarbonat gekocht, filtriert und zum dünnen Sirup verdampft, dann das (amorphe)

<sup>1)</sup> Die Brom-Oxydationsmethode zur Unterscheidung von Aldosen und Ketosen stammt von mir (Ann. d. Chem. **205**, 180—190). Die anders lautende Angabe im Lassar-Cohn (4. Aufl., Sp. Teil, S. 989) bedarf der Berichtigung. Man vergl. einfach E. Fischer, diese Berichte **23**, 2116 [1890].

<sup>2)</sup> Ich ziehe jetzt für diesen Zweck das Carbonat dem früher benutzten Silberoxyd vor, weil durch das entweichende Kohlendioxyd die Austreibung des Broms (ohne Erwärmen) wesentlich befördert wird.

<sup>3)</sup> Zumeist bildet sich hierbei nochmals eine kleine Menge Bromwasserstoff, die wieder als Bromsilber zu beseitigen ist. Vergl. diese Berichte **38**, 4041, Anm. 5 [1905].

Calciumsalz mit viel absolutem Alkohol gefällt und gewaschen; der Metallgehalt des im Vakuum bei 60° getrockneten Salzes beweist unzweideutig das Vorliegen einer Pentantriolsäure.

0.436 g Salz<sup>1)</sup>: 0.0742 g CaO.

(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ca. Ber. (Ca 11.86. (Glykolsaures Ca 21.10.)

Gef. » 12.16. (Glycerinsaures » 16.04.)

Auf Grund dieser Tatsachen darf die Identität der beiderlei C<sub>5</sub>-Zucker und ihr Charakter als Aldose nicht mehr bezweifelt werden.

Andererseits kann aber, auf Grund unserer früheren Arbeiten, ebenso wenig ein Zweifel bestehen über die verschiedenartige Konstitution der beiden Saccharinsäuren, aus welchen die jetzt als identisch erkannten C<sub>5</sub>-Zucker dargestellt wurden.

Meta-Saccharinsäure liefert bei der Reduktion normales Caprolacton und bei der Oxydation normale Trioxyadipinsäure<sup>2)</sup>, Para-Saccharinsäure dagegen bei analoger Behandlung einerseits α-Äthylbutyrolacton<sup>3)</sup>, andererseits die zweibasische Parasaccharonsäure und die dreibasische Oxy citronensäure<sup>4)</sup>; namentlich diese Oxydationsprodukte sind sehr gut charakterisiert, und sie unterscheiden sich so scharf von der obigen Trioxyadipinsäure, daß an der früher festgestellten Konstitutionsformel für die Para-Saccharinsäure<sup>5)</sup>, mit Verzweigung der Kette am 3. Kohlenstoff<sup>6)</sup> nicht zu zweifeln ist.

Ein Einwand könnte freilich noch geltend gemacht werden: Das Para-Saccharin wurde bisher nur aus den Mutterlauge von Meta-Saccharin gewonnen und zwar als zäher, äußerst langsam krystallisierender Sirup;

<sup>1)</sup> Sehr starkes Aufblähen; Zusatz von Oxalsäure nach diesen Berichten **19**, 229 [1886].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 642 [1885]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 1654 [1893].

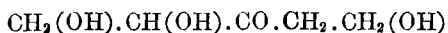
<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 3613 [1904].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **37**, 1200 [1904]. — Nef (Ann. d. Chem. **357**, 307) hat diese Abhandlung offenbar ganz übersehen. Für seine Behauptung, daß unser Para-Saccharin »höchstwahrscheinlich aus einem Gemisch von vier Raumisomeren besteht«, bringt er keinerlei Beweis, während unsere Beobachtungen namentlich bezüglich der Oxydation ganz entschieden dagegen sprechen: Die betreffenden Produkte stellen (auch in ihren Salzen) prächtig ausgebildete und augenscheinlich einheitliche Krystalle dar. — Verschiedene andere Angaben Nefs werden demnächst zu erörtern sein.

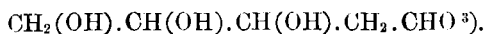
<sup>6)</sup> Eine etwaige Verzweigung am 2. Kohlenstoff ist (abgesehen von der Bildung des Äthylbutyrolactons) auch deshalb ausgeschlossen, weil dann die Oxy citronensäure zwei Carboxyle am gleichen Kohlenstoff enthalten müßte. Sie würde infolgedessen beim Eindampfen sicher wenigstens teilweise verändert werden unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>; ich habe aber loc. cit. festgestellt, daß sie sogar 6-stündiges Kochen mit konzentriertem Jodwasserstoff verträgt, ohne irgend welche Veränderung.

man könnte deshalb vermuten, daß die Bildung der C<sub>5</sub>-Aldose aus dem Para-Saccharin auf eine nicht beseitigte Beimengung von Meta-Saccharin zurückzuführen sei. Dieser Einwurf wird jedoch bestimmt widerlegt durch die Ausbeute an Zucker: Loeffler erhielt aus Para-Saccharin 24 % der theoretischen Ausbeute an Zucker<sup>1)</sup> und aus Meta-Saccharin 36 %<sup>2)</sup>; nach der Proportion 36:100 = 24:x (x = 66) müßte demnach das verwendete Para-Saccharin noch zu  $\frac{2}{3}$  aus der Meta-Verbindung bestanden haben, wenn der Zucker nur aus letzterer gebildet würde. Dies ist aber bei dem hervorragenden Krystallisationsvermögen des Meta-Saccharins ganz unmöglich.

Demnach bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß die aus der Para-Saccharinsäure theoretisch zu erwartende  $\beta$ -Ketose



äußerst labil ist und deshalb im Momente ihrer Entstehung unter dem Einflusse der deutlich alkalisch reagierenden Oxydationsmischung sich umwandelt in die Aldose



Vielleicht bildet diese Beobachtung auch einen Anhaltspunkt dafür, daß (wenigstens soviel mir bekannt ist) bisher niemals eine  $\beta$ -Ketose sicher als Naturprodukt nachgewiesen wurde. Jedenfalls muß aber der Schluß gezogen werden, daß der Abbau der Polyoxysäuren durch Hydroperoxyd einen abnormen Verlauf nehmen kann, wenn theoretisch eine Ketose zu erwarten ist.

Den HHrn. Prof. v. Groth und Dr. Steinmetz in München, sowie meinem Assistenten Hrn. Dr. Matthes danke ich bestens für ihre Mitwirkung.

<sup>1)</sup> Dissertation, Freiburg i. B. 1904. — Dr. Matthes gewann uenerdings 30 %.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2669 [1904].

<sup>3)</sup> Die 2. Möglichkeit, CHO . CH(OH) . CH(OH) . CH<sub>2</sub> . CH<sub>2</sub>(OH), ist sehr unwahrscheinlich, weil die entsprechende Pentantriolsäure bei der Reduktion recht glatt des Valerolacton liefert, und noch weniger wahrscheinlich ist die Annahme, daß das CH<sub>2</sub> etwa in der Mitte des Moleküls steht, wegen der Abstammung des gleichen Zuckers vom Meta-Sacharin.