Wir gedenken die Untersuchung des tertiären Amylphenols weiter fortzusetzen und die Einführung der tertiären Amylgruppe auch bei anderen Phenolen bezw. deren Derivaten zu versuchen.

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Breslau.

Pharmaceutisches Institut der Universität Breslau.

309. H. Kiliani und H. Sanda: Ueber die Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Der eigenthümliche Umwandlungsprocess, welchen die Glycosen unter dem Einflusse von ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, ist trotz zahlreicher Untersuchungen immer noch nicht genügend aufgeklärt. Denn dass die als Glucinsäure, Melassinsäure, Saccharinsäure u. s. w. beschriebenen Substanzen nach unseren heutigen Begriffen keine chemischen Individuen vorstellen, dürfte wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, und so bleiben denn als bestimmt charakterisirte Producte jenes Processes nur die Milchsäure und die verschiedenen Saccharine übrig. Die Ausbeute an letzteren beträgt aber im günstigsten Falle (beim Isosaccharin) nur 14 pCt. des Ausgangsmaterials, ist jedoch zu meist weit geringer; da ferner das Maximum der Milchsäurebildung von Nencki und Sieber¹⁾ zu 41 pCt. des betreffenden Zuckers ermittelt wurde, kann man behaupten, dass selbst im günstigsten Falle nur 50 pCt. der Zersetzungsproducte ihrer Natur nach erkannt wurden und dass in Folge dessen immer noch zu erforschen bleibt, was aus der übrigen Hälfte des Zuckers wird.

Wir haben nun versucht, diese Lücke wenigstens für eine Zuckerart, die Galactose, auszufüllen. Die gestellte Aufgabe konnte zwar wegen der grossen Schwierigkeit, krystallisirende Producte zu gewinnen, nicht im vollem Umfange gelöst werden; immerhin wurden aber zwei bemerkenswerthe Resultate erhalten, indem es einerseits gelang, eine Darstellungsmethode für das Metasaccharin aufzufinden, andererseits aber, indem die Isolirung eines bisher unbekannten Saccharins glückte.

Darstellung von Metasaccharin.

Die Metasaccharinsäure konnte bisher nur aus dem Milchzucker gewonnen werden. Nach Kiliani²⁾ erhält man aus 1 kg Milchzucker regelmässig 30 g (3 pCt.) metasaccharinsaures Calcium. Nach

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 24, 498.

²⁾ Diese Berichte 16, 2629.

Beobachtungen von Wehmer und Tollens¹⁾ soll aber selbst diese minimale Ausbeute nicht immer sicher zu bekommen sein. Die Gewinnung von immer grösseren Mengen von Metasaccharin macht nun nicht die geringste Schwierigkeit, wenn man den Milchzucker durch Galactose ersetzt und in folgender Weise verfährt.

Eine Lösung von 1 Theil Galactose in 10 Theilen Wasser wird mit 0.5 Theilen frisch bereiteten Kalkhydrats vermischt und in einer gut verschlossenen Flasche, deren Stopfen zweckmässig durch Uebergiessen mit Paraffin abgedichtet wird, vier Wochen stehen gelassen. Am ersten Tage ist fleissig umzuschütteln, damit sich die Lösung möglichst mit Kalk sättigt. Dieselbe gerinnt dann bald vollständig zu einer gelblichweissen Gallerte; letztere wird mehr und mehr gelb bezw. roth, verflüssigt sich gleichzeitig und ist nach einigen Tagen ganz verschwunden. Unter Abscheidung einer voluminösen Masse von basischen Kalksalzen wird die Lösung nun fortwährend dunkler. Beim Oeffnen der Flasche nach vier Wochen macht sich ein starkes Vacuum bemerkbar; es ist also, wie dies auch schon früher anderweitig beobachtet wurde, der Sauerstoff der mit eingeschlossenen Luft absorbiert worden. Man filtrirt, wäscht den schleimigen Niederschlag mit möglichst wenig Wasser aus und erhitzt Filtrat und Waschwasser in einer Schale über freiem Feuer unter beständigem Umrühren und zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers drei Stunden zum Kochen. Durch die bei dieser Operation eintretende erneute Abscheidung einer grossen Menge von basischen Kalksalzen erfährt die Lösung eine wesentliche Reinigung. Sie wird dann mit Kohlensäure gesättigt, wieder erbitzt, vom kohlensauen Kalk abfiltrirt und soweit eingedampft, dass ihr Gewicht nunmehr doppelt so gross ist, als jenes der angewandten Galactose. Nach dem Erkalten fügt man, wenn möglich, eine Spur von krystallisirtem, metasaccharinsaurem Calcium hinzu und lässt im kalten Raum etwa 10 Tage stehen. Die während dieser Zeit sich bildende Kruste von metasaccharinsaurem Kalk wird in üblicher Weise isolirt; ihr Gewicht beträgt 14 pCt. des der Zersetzung unterworfenen Zuckers.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, dass beim directen Kochen der Galactoselösung mit Kalk das Metasaccharin entweder gar nicht oder in verschwindend geringer Menge entsteht.

In Uebereinstimmung mit einer Angabe von Casinier²⁾ beobachteten wir ferner beim Eindampfen der Kalksalzlösung niemals die geringste Ausscheidung von isosaccharinsaurem Calcium. Letzteres ist also nur aus Milchzucker zu erhalten.

¹⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate S. 295.

²⁾ Moniteur scientifique 1882, 521.

Nachweis eines neuen Saccharins in den Mutterlaugen des metasaccharinsäuren Kalkes.

Aus den Mutterlaugen des in oben beschriebener Weise gewonnenen metasaccharinsäuren Kalkes wurde der Kalk durch Oxalsäure genau ausgefällt und hierauf die Milchsäure durch 40 maliges Ausschütteln des stark concentrirten Säuregemisches mit Aether entfernt. Der hierbei verbleibende in Aether unlösliche Säuresyrup bildete das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

Zunächst hofften wir durch Sättigung der Säuren mit organischen Basen, wie Chinolin, Chinaldin, Pyridin, Strychnin, Chinin krystallisirte Salze gewinnen zu können. Aber nur mittels Chinin wurde eine Krystallisation erzielt, welche scheinbar sogar recht ergiebig, in Wirklichkeit aber äusserst voluminös war und in Folge dessen beim Umkrystallisiren auf eine verschwindend kleine Quantität zusammenschrumpfte, sodass sich eine genaue Untersuchung als undurchführbar erwies.

Bei vollständiger Neutralisation der Säuren mit Baryum-, Zink-, Blei- oder Cadmiumcarbonat entstehen lediglich ganz amorphe Salze.

Als jedoch von einer Probe des Säuregemisches nur $\frac{1}{3}$ derselben durch Kochen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die erhaltene Lösung nach Zusatz der übrigen $\frac{2}{3}$ und nach vorsichtiger Sättigung mit Alkohol im verschlossenen Kolben stehen gelassen wurde, bildeten sich im Verlaufe von mehreren Monaten hübsche, weisse Krystallwarzen. Nun wurde die Hauptportion des Säuresyrups ebenso behandelt und die wässrig-alkoholische Lösung des Barytsalzes mit einer Spur obiger Krystalle versetzt. Hierdurch sowie durch fleissiges Reiben der Gefässwände konnte jetzt schon in 10—12 Tagen eine ziemlich beträchtliche Krystallisation erzielt werden; die Mutterlauge lieferte nach weiterer Sättigung mit Alkohol nochmals eine gleichartige Ausscheidung, sodass im Ganzen aus 500 g Galactose 48 g lufttrockenes Rohproduct erhalten wurden.

Dasselbe wird am besten durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser gereinigt. Es scheidet sich dann in sehr kleinen, meist zu Warzen vereinigten Nadeln bezw. feinen Prismen ab, welche Krystallwasser enthalten und dieses im Vacuum nur äusserst schwer vollständig verlieren. Eine directe Bestimmung des Wassers bei 100° C. ist aber deshalb nicht möglich, weil das Salz schon bei 86—87° C. erweicht. Das Aussehen des gereinigten Salzes sowie die Resultate der Analyse liessen anfangs nicht den mindesten Zweifel darüber aufkommen, dass eine völlig einheitliche Substanz und zwar das Baryumsalz einer Saccharinsäure vorlag.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4 H_2O$.

Procente: C 25.39, H 5.29, Ba 24.15, H_2O 12.69.

Gef. » » 25.30, » 5.44, » 23.88, » ¹⁾ 11.64.

Das Baryumsalz der von Peligot entdeckten Saccharinsäure krystallisirt nach Scheibler²⁾ nicht und an Isosaccharinsäure war nach den oben mitgetheilten Erfahrungen nicht zu denken. Dagegen musste das bisher nicht beschriebene metasaccharinsaure Baryum dargestellt und mit unserem Salze verglichen werden.

Thatsächlich ergab sich nun völlige Uebereinstimmung in dem Aussehen, dem Schmelzpunkte und der Zusammensetzung der beiden Salze. Auch das aus reinem Metasaccharin gewonnene Baryumsalz krystallisirt in feinen Prismen bezw. Nadeln mit 4 Mol. Wasser, ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem und erweicht bei 85° C. Als wir aber das oben beschriebene, aus den Zersetzungsproducten der Galactose gewonnene Baryumsalz durch Schwefelsäure zerlegten und die zum Syrup verdampfte Lösung der Säure bezw. des zu erwartenden Lactons zum Krystallisiren veranlassen wollten, entstand erst nach anhaltendem, kräftigem Umrühren eine ganz schwache Krystallausscheidung, welche beim Kochen des Syrops mit absolutem Alkohol verschwand, beim Erkalten aber in schönerer Form wieder zum Vorschein kam. Dieselbe bestand allerdings aus reinem Metasaccharin, aber die Mutterlauge davon, welche die überwiegende Menge Säure bezw. Lacton enthalten musste, zeigte nicht mehr die geringste Neigung, zu krystallisiren, und deshalb musste man schliessen, dass jenes erste Baryumsalz ein Gemenge war von metasaccharinsaurem Baryum mit dem Barytsalze einer anderen, bisher unbekannten Saccharinsäure. Die weitere Untersuchung hat dies völlig bestätigt.

Verwandelt man nämlich den obigen, nicht mehr direct krystallisirbaren Säuresyrop in das Kalksalz, sättigt dessen mässig verdünnte wässrige Lösung mit Alkohol, fügt ein Körnchen metasaccharinsauren Kalks hinzu und lässt im verschlossenen Kolben unter fleissigem Umschütteln einige Wochen stehen, so scheidet sich der Rest der Metasaccharinsäure vollständig in Form des krystallisirten Kalksalzes ab.

Das Filtrat hiervon, welches noch sehr viel Kalk enthält, liefert keine Krystallisation mehr, ebenso wenig wie die aus diesem Kalksalz gewonnene Säure bezw. deren Lacton. Wohl aber lässt sich aus dieser Säure mit Leichtigkeit ein Baryumsalz gewinnen, welches wieder alle Eigenschaften des ursprünglichen Barytsalzes und vor allem die gleiche Zusammensetzung zeigt.

¹⁾ Verlust im Vacuum über Schwefelsäure. ²⁾ Diese Berichte 13, 2215.

Analyse: Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4 H_2O$.

Procente: C 25.39, H 5.29, Ba 24.15.

Gef. » » 25.29, » 5.42, » 24.29.

Demnach liegt hier zum ersten Male eine Saccharinsäure vor, welche kein krystallisirtes Lacton liefert. Sie soll Parasaccharinsäure heissen.

Ihr Baryumsalz unterscheidet sich merkwürdigerweise in nichts von jenem der Metasaccharinsäure.

Ferner scheint auch das Drehungsvermögen der beiden Saccharine annähernd dasselbe zu sein. Denn als eine unter möglichst gleichen Bedingungen hergestellte, mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung des metasaccharinsauren Baryums einerseits und des parasaccharinsauren Salzes andererseits polarisirt wurde, ergab sich, auf das Lacton berechnet, im ersten Falle $[\alpha]_D = -27.7$, im zweiten Falle $[\alpha]_D = -26.1^\circ$.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch bei den Kalisalzen. Jenes der Metasaccharinsäure krystallisirt bekanntlich sehr leicht, das Salz der Parasaccharinsäure entweder gar nicht oder jedenfalls nur äusserst schwer.

Ebenso wenig vermochte man ein krystallisirtes Parasaccharinsäurephenylhydrazid zu erhalten, während sich aus der Metasaccharinsäure eine krystallisirte Verbindung allerdings von abnormer Zusammensetzung in folgender Weise gewinnen lässt:

Man erhitzt nach der allgemeinen Vorschrift von E. Fischer und Passmore¹⁾ Metasaccharin mit essigsauerm Phenylhydrazin, dampft ein und löst den syrupösen Rückstand in möglichst wenig heissem absoluten Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich dünne, noch gelblich gefärbte Blättchen ab; sie werden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol nahezu reinweiss und schmelzen dann beim raschen Erhitzen zwischen 100° und $105^\circ C$. unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_5N_2 + H_2O$.

Procente: C 50.35, H 6.99, N 9.79.

Gef. » » 50.58, » 7.20, » 10.02.

Nach der Analyse könnte die Substanz auch das Phenylhydrazinsalz der Metasaccharinsäure sein. Dieselbe giebt jedoch deutlich die Bülow'sche Reaction.

Einige Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Parasaccharinsäure.

Kocht man den durch Aufbewahren im Vacuum möglichst ausgetrockneten Syrup, welchen man durch Zersetzung von reinem parasaccharinsaurem Baryum mittels Schwefelsäure und Eindampfen

¹⁾ Diese Berichte 22, 2728.

der sauren Lösung erhält, unter den bekannten Bedingungen mit Jodwasserstoff, so entsteht ein Caprolacton, welches nach entsprechender Reinigung constant bei 217.5° C. (corrig.) siedet. Annähernd den gleichen Siedepunkt (215° C.) beobachtete Chaularoff¹⁾ bei dem α -Aethylbutyrolacton. Nach der gleichen Quelle zeichnet sich dieses Lacton vor seinen Isomeren dadurch aus, dass das entsprechende Baryumsalz aus absolut alkoholischer Lösung leicht krystallisirt. Ganz ebenso verhält sich aber auch das aus Parasaccharin dargestellte Lacton. Das betreffende Baryumsalz krystallisirte beim Erkalten der heiss gesättigten absolut-alkoholischen Lösung sehr rasch in hübschen, zu Warzen vereinigten Blättchen bezw. dünnen Prismen.

Die Parasaccharinsäure muss also die gleiche Kohlenstoffkette enthalten wie das α -Aethylbutyrolacton, und es kann ihr, wenn man vorläufig von Stereoisomerie absieht, nur eine der folgenden drei Constitutionsformeln zukommen:

Ob Formel I. richtig ist oder nicht, liess sich leicht ermitteln durch Erhitzen der Parasaccharinsäure mit Silberoxyd²⁾. Der Versuch hat ergeben, dass hierbei keine Spur von Essigsäure entsteht, sondern nur Kohlensäure und Glycolsäure neben geringen Mengen einer Säure, welche ein Zwischenproduct zwischen Parasaccharinsäure und Glycolsäure zu sein scheint; ihr Kalksalz krystallisirt gut in farblosen Täfelchen, wurde aber bisher nur in minimaler Menge gewonnen.

Demnach bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln II. und III., d. h. die Parasaccharinsäure ist entweder 1, 2, 4, 5-Pentanol, 3-Säure oder 1, 3, 4, 5-Pentanol, 3-Säure. Welche von diesen beiden Formeln die zutreffende ist, werden spätere Versuche zu entscheiden haben.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen berechtigen zu der Vermuthung, dass unter den Zersetzungsproducten der Glycosen durch Aetzkalk noch mancher andere interessante Körper aufzufinden sein dürfte, um so mehr als bei jedem einzelnen Zucker wieder zweierlei Producte zu erwarten sind, je nachdem man den Aetzkalk unter Abschluss oder unter reichlicher Zufuhr von Sauerstoff zur Wirkung gelangen lässt. Die von uns benutzte Methode der par-

¹⁾ Ann. d. Chem. **226**, 338.

²⁾ Vergl. Kiliani, diese Berichte **15**, 701.

tiellen Sättigung des Säuregemisches mit Basen wird voraussichtlich für die Erforschung dieses Gebietes im Allgemeinen gute Dienste leisten.

Die Details obiger Untersuchung sind in der Dissertation von H. Sanda (München 1893) niedergelegt.

310. Otto Fischer und Eduard Hepp: Notiz über die Beziehungen der Safranine und Induline.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Wie wir vor Kurzem (diese Berichte 26, 1194) mittheilten, haben wir die Mauveïne als sym. Induline erkannt, während man bisher diese Mauveïnfarbstoffe den Safraninen angereiht hat. Da die Mauveïne durch Phenyliren der Safranine entstanden gedacht werden können, so musste nothwendigerweise das Studium der Einwirkung von Anilin auf die einfachsten Safranine in Angriff genommen werden. Man weiss nun schon lange, dass beim höheren Erhitzen der Safraninsalze mit Anilin indulinartige blaue Farbstoffe entstehen, jedoch ist noch keine etwaige Identificirung derselben mit bekannten Indulinen der Amidoazobenzolschmelze bekannt geworden. Diese Lücke haben wir inzwischen ausgefüllt.

Um die Sachlage nicht unnöthiger Weise zu compliciren, sind wir von dem einfachsten Safranin¹⁾, $C_{18}H_{14}N_3Cl$, welches aus Phenosafranin durch Entamidiren entsteht, ausgegangen. Das schön krystallisirende salzsaure Salz lässt sich direct durch Diazotiren des Phenosafranins in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure gewinnen. Wir nennen den Körper Aposafrafrin. Erwärmt man dieses Salz mit etwa dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Anilin auf dem Wasserbade, so bemerkt man nach einiger Zeit, dass eine Veränderung eintritt. Eine Probe der Schmelze löst sich nämlich in conc. Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, das ursprüngliche Product dagegen grünbraun. Nach etwa 3 Stunden ist die Reaction beendet; die Masse wird mit Benzol ausgekocht, wodurch eine kleine Menge Phenylindulin (Schmp. 231°) ausgezogen wird. Zurück bleibt ein grünlich schimmerndes krystallinisches Pulver, welches hauptsächlich aus dem salzsauren Salz des Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ besteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure wurde dieses Salz in schönen grünlänzenden Prismen gewonnen. Es löst sich in

¹⁾ R. Nietzki und R. Otto diese Berichte 21, 1590.