

kann. Nur die Analogie mit den einfacheren Fällen, nämlich mit Cyclohexen¹³⁾, Methyl-cyclohexen¹⁴⁾, und Phenyl-cyclohexen¹⁴⁾ erlaubt anzunehmen, daß auch hier die Oxydation des ungesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoffs mit Permanganat in derselben Richtung verläuft, d. h. zur Bildung eines oder sogar beider *trans*-Glykole führt.

**288. O. J. Magidson und S. W. Gorbatschow:
Zur Frage der Süßigkeit des Saccharins. Das *o*-Benzoylsulfimid und
seine elektrolytische Dissoziation.**

[Aus d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Institut zu Moskau.]

(Eingegangen am 16. April 1923.)

Von allen Ersatzmitteln des Zuckers hat die größte Bedeutung das Saccharin erlangt, als eine Substanz, die außerordentlich süß, billig und relativ unschädlich ist. Trotzdem schon mehr als 40 Jahre seit der Entdeckung des Saccharins durch Fahlberg und Remsen vergangen sind, befindet sich die Frage nach der Ursache der Süßigkeit des Saccharins noch in ihrem Anfangsstadium.

Die moderne chemische Literatur beschäftigt sich viel mit den Gesetzmäßigkeiten, die den Geschmack organischer Verbindungen regulieren. So sieht W. Sternberg¹⁾ im Stickstoff und Sauerstoff die Hauptträger der Geschmackseigenschaften eines Stoffes. Die OH- und die NH₂-Gruppe seien die einzigen, durch die ein Geschmack hervorgerufen wird. Sternberg nennt sie sapipore Gruppen. Eine etwas mehr systematische Einteilung der Geschmack hervorrufenden Gruppen gibt G. Cohn²⁾. Er unterscheidet amarogene (bittere): —(NO₂)_x, —S—, —SH, dulcogene (süße): —(OH)_x, —C(NH₂)(COOH), acidogene (saure): —COOH, —SO₃H usw. Gruppen. In der allerneuesten Zeit erschien die Theorie von E. Oerthly und R. G. Myer³⁾, ein Analogon der Wittschen Farbentheorie. Die Autoren unterscheiden »Glucophoren« z. B. —CH₂(OH)—; —CH(OH)—; —CO.CH(OH)—; COOH.CH(NH₂)— usw. und »Auxoglucon« z. B. —H, —CH₂OH, —C_nH_{2n+1} (n=1—2) usw. Um süß zu sein, muß eine Substanz mindestens ein Glucophor und ein Auxogluc enthalten. Diese Theorie gilt nach den Autoren nur für die aliphatischen Verbindungen.

Die wirkliche Sachlage läßt sich in alle diese Theorien durchaus nicht einreihen. Man braucht nur darauf hinzuweisen, daß z. B. Stereoisomere sich oft sehr scharf im Geschmack unterscheiden. So ist das *I*-Isoleucin bitter, die *d*-Verbindung süß. Bei Verlängerung (OH)-haltiger Ketten nimmt die Süßigkeit zu, die Oktite sind aber wenig süß, und die Nonite gar nicht. Am deutlichsten zeigt sich die Unzulänglichkeit dieser Theorien beim Saccharin, seinen Homologen und Analogen. Hier haben wir weder Hydroxyle nach Aminogruppen, auch keine Glucophoren, die Grundverbindung ist ein Isothiazol-Ring. Bei Spaltung des Ringes verschwinden die süßen Eigenschaften. Die *o*-Sulfamino-benzoësäure schmeckt säuerlich bitter. Alle Salze des Saccharins sind intensiv süß, aber das *N*-alkylierte oder -acetylierte Saccharin ist durchaus nicht süß, sondern schmeckt bitterlich. Genau ebenso sind das *N*-Chlor- und das *pseudo*-Chlor-saccharin⁴⁾ nicht süß.

Anderseits rufen Substitutionen im Benzolkern weniger scharfe, aber immerhin ziemlich bedeutende Änderungen im Geschmack hervor. *p*-Methyl-saccharin⁵⁾ ist süß,

¹³⁾ Brunel, A. ch. [8] 6, 248, 276 [1905]. ¹⁴⁾ siehe oben.

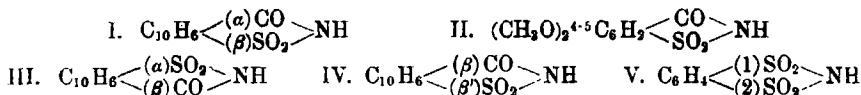
¹⁾ Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 15, 112 [1905].

²⁾ G. Cohn, Geschmack und Konstitution, Stuttgart 1915.

³⁾ S. Fraenkel, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl., 134—154; Am. Soc. 41, 855—817.

⁴⁾ Jesurun, B. 26, 2296 [1893].

aber weniger als Saccharin. In der Reihe der *p*-Fluor-, -Chlor-, -Brom-, -Jod-saccharine⁶⁾ ändert sich der Geschmack allmählich von süß bis äußerst bitter. Das *p*-Nitro-saccharin ist ebenfalls bitter, während das *p*-Amino-saccharin⁷⁾ süß ist. Das *o*-Chlor-saccharin ist schwach süß⁸⁾. Das Sulfimid der *α*-Naphthoesäure (I)⁹⁾ erwies sich als bitter, ebenso wie das Sulfimid der Veratrumsäure (II)¹⁰⁾, das nicht süß, sondern säuerlich bitter schmeckt. Die von Zincke aus Naphthsultam¹¹⁾ erhaltene *o*-Saccharin-carbonsäure ist offenbar nicht süß, da der Autor nichts davon erwähnt. Kaufmann und Zobel¹²⁾ erhielten außer den obenerwähnten die übrigen 2-Naphthalinsaccharine (III) und sie erwiesen sich ebenfalls als bitter. Interessant ist noch ein Analogon des Saccharins¹³⁾, das Imid der *o*-Benzol-disulfonsäure (V), dessen Süßigkeit die des Saccharins um das Doppelte übertrifft, aber einen bitteren Beigeschmack hat. Aus allem Angeführten ist ersichtlich, daß es vorläufig noch nicht möglich ist, irgend welche Verallgemeinerungen zu machen, und daß die Ursache der Süßigkeit des Saccharins noch in den geheimen Kräften seines Moleküls verborgen liegt.



Wir traten an die Frage von einer anderen Seite heran, von der Seite der Dynamik des Saccharin-Moleküls. Schon bei der ersten Bekanntschaft mit dem Saccharin fällt es auf, daß seine konzentrierten Lösungen relativ wenig süß schmecken und einen bitterlichen Beigeschmack haben. Gewöhnlich wird dieser bittere Beigeschmack der *p*-Sulfamino-benzoësäure zugeschrieben, was aber nicht richtig ist. Wenn wir eine Analogie ziehen zwischen obiger Erscheinung und dem Verhalten der Indicatoren, so müssen wir analog der Theorie Ostwalds¹⁴⁾ annehmen, daß dem Saccharin-Molekül kein süßer, sondern ein bitterlicher Geschmack zukommt, und nur das Ion des Saccharins süß ist. Wenn dem wirklich so ist, so muß der Süßigkeitsgrad des Saccharins von seiner Verdünnung abhängen. Eine experimentelle Kontrolle hat ergeben, daß die Süßkraft des Saccharins (das Verhältnis der Verdünnung des Saccharins zu der des Zuckers in gleich süßen Lösungen) im Vergleich zu der des Zuckers zwischen weiten Grenzen schwankt: von 190-fach für die Konzentration $\frac{5}{64}\%$ bis 675-fach für die Konzentration $\frac{1}{2048}\%$. Gleichzeitig mit unseren Untersuchungen erschien eine Arbeit von T. Paul¹⁵⁾, welcher ähnlich wie wir, den Süßungsgrad des Saccharins bei der Konzentration 0.0535% gleich 187 und bei der Konzentration 0.003% gleich 666 fand. Anderseits mußte man einen Parallelismus erwarten zwischen der Süßkraft des Saccharins und den Änderungen seiner molekularen Leitfähigkeit. Die in dem Diagramm gezeichneten Kurven, von denen die obere die molekulare Leitfähigkeit, die untere den Süßigkeitsgrad für gleiche Verdünnungen wiedergeben, sind wirklich parallel.

⁵⁾ D. R.-P. 48583 [1889]. ⁶⁾ s. Fraenkel, S. 142. ⁷⁾ Noyes, Am. 8, 172 [1886].

⁸⁾ W. Dawiss, Soc. 119, 853—887. ⁹⁾ K. Kelcher, A. 414, 244—249.

¹⁰⁾ Mc Gillivray und Robinson, Soc. 111, 952, 958.

¹¹⁾ Zincke, A. 416, 65—85.

¹²⁾ Kaufmann und Zobel, B. 55, 1499—1508 [1922].

¹³⁾ Holleman, R. 40, 446—450.

¹⁴⁾ W. Ostwald, Die Grundlagen der theoretischen Chemie, S. 320, und W. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie, Kap. 6 [1904].

¹⁵⁾ T. Paul, Der Süßungsgrad von Dulcin und Saccharin, Ch. Z. 1921, 4, 38; Ztschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußmittel 48, 137—150 (C. 1922, IV 260).

Wenn somit der süße Geschmack des Saccharins von seinem Anion bedingt wird, muß man erwarten, daß bei Zusatz eines andern Ionenpaars mit gemeinsamem Kation, wodurch der Dissoziationsgrad des Saccharins zurückgedrängt wird, auch seine Süßkraft abnimmt. Tatsächlich ist die Süßkraft des Saccharins in 0.1-proz. Lösung von essigsaurem Natron und 0.3-proz. Glaubersalz-Lösung um ungefähr 25% niedriger (wobei sich eine ausgesprochene Veredlung des Geschmacks bemerkbar macht, das Saccharin schmeckt weniger scharf und unangenehm). Möglich, daß zur reinen Ionenwirkung hier noch eine andere Erscheinung hinzukommt. Vielleicht ist diese Erscheinung auch der Grund für die Inkonstanz der Dissoziationskonstante des Saccharin-Natriums. Letztere variiert von 0.1614 für die Konzentration 0.415-normal bis 0.0000578 für 0.000072-normal. Vielleicht wird diese Inkonstanz aber auch durch dieselbe Ursache hervorgerufen, die bewirkt, daß starke Laugen und Säuren dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht folgen.

Besonders deutlich wird der Zusammenhang zwischen der Süßigkeit und der Zahl der dissozierten Moleküle, wenn wir das Verhältnis vom Süßigkeitsgrad zum Dissoziationsgrad mit dem Verhältnis von Süßigkeitsgrad zur Saccharin-Konzentration vergleichen. Wir erhalten folgende Tabelle:

Konzentration in g-Mol. in 1 Liter	Süßigkeitsgrad	Süßigkeitsgrad : Dissoziationsgrad	Süßigkeitsgrad : Saccharin-Konzen- tration in g-Mol.
0.00324	190	4781	58640
0.00162	261	5939	161100
0.00081	317	4913	391400
0.000105	399	8032	985200
0.0002025	553	9778	2731000
0.0001013	675	9059	6663000

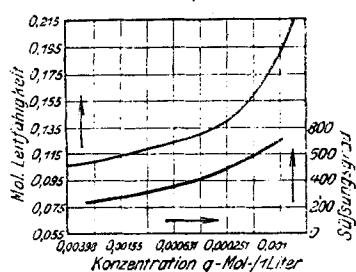


Fig. 1.

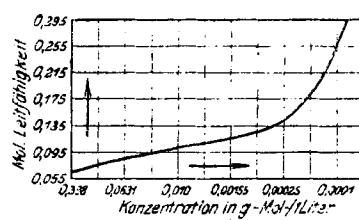


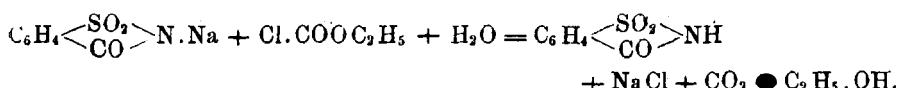
Fig. 2.

Wie man sieht, ist die »Süßigkeit des Anions«, wenn auch nicht konstant, so doch auch nicht sehr variabel. Die Werte der dritten Kolonne unterscheiden sich nur um das 2-fache, und diese Inkonstanz läßt sich wohl durch die Inkonstanz des Dissoziationsgrades erklären. Ganz anders verhält sich der Süßigkeitsgrad des Saccharin-Moleküls (vierte Kolonne), diese Werte differieren um mehr als das 113-fache. Das Saccharin gehört zu den starken Säuren, es verdrängt die Essigsäure aus Acetaten und schweflige Säure aus Sulfiten¹⁶⁾. Es ist bedeutend stärker als die o-Sulfamino-

¹⁶⁾ O. Beyer, Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin, Zürich 1918, S. 53.

benzoësäure ($k = 1.79 - 0.44 \times 10^{-9}$) und die *p*-Sulfamino-benzoësäure ($k = 0.37 \times 10^{-10}$), hierauf gründet sich die Methode der Abscheidung und Reinigung des Saccharins. Aus der Tatsache, daß das Saccharin stärker dissoziiert ist als die *o*-Sulfamino-benzoësäure, kann man schließen, daß im Saccharin-Molekül die innere Neutralisation der $-\text{S}-\text{C}-\text{N}$ -Atome eine bedeutend vollkommenere ist, und daß infolgedessen der Imid-Wasserstoff für den Einfluß der Lösungsmittel zugänglicher und stärker dissoziiert ist. Daraus erklärt sich auch die leichte Bildung des Isothiazol-Rings aus der *o*-Sulfamino-benzoësäure. Das Chlorimid des Saccharins, das leicht durch Einleiten von Chlor in Saccharin-Lösung zu erhalten ist, verhält sich wie die Chloranhydride starker Säuren; mit Methylalkohol gibt es leicht *N*-Methyl-saccharin, eine Substanz, die ebenso wie das Saccharin-Molekül schwach bitter schmeckt. Das Chlorimid des Saccharins verhält sich also anders als andere Chlor-sulfamide¹⁷⁾, die mit Alkohol keinen Äther bilden, sondern ihn oxydieren. Die leichte Beweglichkeit des Chloratoms im Chlorimid des Saccharins ermöglicht folgende interessante Chlorierungsreaktion. Bei 2–3-stündigem Erhitzen des Chlorimids mit Toluol geht letzteres fast quantitativ in Benzylchlorid über, und Saccharin wird zurückgebildet. Wir hoffen, dieser Methode die Bedeutung eines allgemeinen Chlorierungsverfahrens für Kohlenwasserstoffe aliphatisch-aromatischer Struktur geben zu können.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Süßigkeit einem Ion zuzuschreiben ist, in dem die elektrische Ladung mit dem Thiazol-Stickstoff verbunden ist, oder ob die Ladung an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, haben wir die *N*-Saccharin-essigsäure hergestellt aus dem Äthylester der Monochlor-essigsäure und Saccharin-Natrium. Die Säure schmeckt süsslich bitter, ihre Dissoziationskonstante ist $0.32 - 0.134 \times 10^{-4}$. Analog die *N*-Saccharin-ameisensäure herzustellen, ist uns nicht gelungen: bei Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf Saccharin-Natrium wurde Kohlensäure frei und freies Imid schied sich ab. Offenbar verlief die Reaktion nach der Gleichung:



Zum Schlusse erwähnen wir noch das von T. Paul (l. c.) beobachtete Phänomen, dem zufolge ein Gemisch von Saccharin und Dulcin bedeutend süßer ist, als jedes von ihnen einzeln genommen. Wir nehmen an, daß dies eine Folge der gegenseitigen Neutralisation der Säure Saccharin und der Base Dulcin ist, hierdurch wird die Dissoziation in Ionen und damit auch die Süßigkeit erhöht¹⁸⁾.

Aus allem Angeführten folgt mit Notwendigkeit, daß im Falle des Saccharins die Ursache seiner Süßigkeit in seinem Vermögen, ein süßes Anion zu bilden, begründet ist. Deshalb ist auch die gewöhnliche analytische Methode der Bestimmung der Süßkraft des Saccharins durch allmäßliche Verdünnung seiner Lösung und Vergleich mit einer Standard-Zuckerlösung¹⁹⁾ nicht richtig. Man muß genau umgekehrt verfahren, d. h. die Zuckerlösung bis zur Übereinstimmung mit der Saccharinlösung verdünnen.

¹⁷⁾ Chattavay, C. 1904, II 435. ¹⁸⁾ vergl. Franz. Pat. 322 096.

¹⁹⁾ vergl. z. B. J. d. wissenschaftl. pharmazeut. Institut. Moskau, 1921, Nr. 2, S. 79.

Der Grund, weswegen nur das Saccharin selbst ein süßes Anion bildet, seine Homologen und Analogen meist nicht, ist vorläufig noch nicht aufgeklärt. Diese Aufgabe steht uns noch bevor. Möglich, daß wir es hier mit einer rein physiologischen Ursache zu tun haben.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung der Süßkraft.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt durch Degustation eingestellter Krystallose-Lösungen ($C_6H_4\begin{matrix} < \\ SO_3 \end{matrix} CO > N.Na + 2 H_2O$) und Lösungen von im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Saccharose. Zuerst wurde die Zuckerlösung probiert, dann die Saccharinlösung und wieder die Zuckerlösung. Speichelansammlung im Munde wurde nach Möglichkeit vermieden, um den Dissoziationsgrad nicht zu ändern. Um gleich süße Lösungen zu bekommen, wurde der Zuckerlösung entweder Wasser oder konz. Zuckerlösung zugesetzt.

Konzentration des Saccharins %	Konzentration der Saccharose %	Süßkraft Konzentration der Zuckerlösung : Konzentration der Saccharinlösung
5/64	15	190
5/128	10.2	261
5/256	6.2	317
5/512	3.9	399
5/1024	2.7	553
5/2048	1.65	675

Unsere Bestimmungen unterscheiden sich kaum von denen T. Pauls (l.c.).

Bestimmung der Leitfähigkeit der Krystallose bei 36.5°.

Die Bestimmungen wurden mit derselben Konzentration ausgeführt wie eben, nur in größerem Umfange. Als Temperatur wurde die Körpertemperatur gewählt, d. h. die Temperaturbedingungen der Geschmacksprobe. Da die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ($\lambda = \infty$) weder direkt gemessen, noch mit Hilfe der Überführungszahlen der Ionen bestimmt werden kann, so wurde für dieselbe der Wert angenommen, der sich nach der empirischen Formel von Ostwald-Walden ($\lambda_{\infty} - \lambda_{1024} = 2.5 \times n_1 n_2$) ergibt. Die erhaltenen Größen hat nur bedingten Wert; sie wurde berechnet, nur um den Gang der Dissoziationskonstanten nach der Verdünnungsformel Ostwalds zu zeigen.

Die Leitfähigkeit der Krystallose bei 36.5°.

Konzentration	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziationskonstante nach Ostwald	Konzentration	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziationskonstante nach Ostwald
0.415	0.062		0.00158	0.114	
0.207	0.072	0.161	0.00112	0.117	
0.103	0.082		0.000872	0.118	
0.052	0.090		0.000436	0.129	0.00112
0.026	0.098		0.000290	0.136	
0.0157	0.096	0.022	0.000217	0.144	0.000697
0.00785	0.101		0.000145	0.173	0.000681
0.00449	0.104		0.000109	0.224	
0.00398	0.105	0.00645	0.0000544.	0.266	
0.00262	0.108		0.0000272	0.329	0.0000578

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, steigt die molekulare Leitfähigkeit systematisch an, ein Maximum tritt nicht ein, selbst bei einer Verdünnung über 30000 l.

**Bestimmung der Dissoziationskonstanten der
o- und *p*-Sulfamino-benzoesäuren.**

Substanz	Verdünnung Liter/g-Mol.	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziations- konstante k
<i>p</i> -Sulfamino-benzoesäure, $C_6H_4(COOH)^1(SO_3 \cdot NH_2)^4$	133.89 1024	0.007 ²⁰⁾ 0.0715 370 ²¹⁾	0.267×10^{-11} 0.368×10^{-10}
<i>o</i> -Sulfamino-benzoesäure $C_6H_4(COOH)^1(SO_3 \cdot NH_2)^2$	10.185 1024	0.050 0.249 370 ²¹⁾	0.179×10^{-8} 0.443×10^{-9}

**Die Veränderung der Süßkraft des Saccharin-Natriums
in Gegenwart von anderen Na-Ionen.**

Konzentration	Süßkeitsgrad in Wasser	Süßkeitsgrad in Acetat-Lösung
$\frac{5}{64}$	190	154
$\frac{5}{128}$	261	195

Außerdem wurden Lösungen von Saccharin in 0.3-proz. Natriumsulfatlösung mit wäßrigen Saccharinlösungen verglichen, wobei die wäßrige Lösung verdünnt wurde bis zur Übereinstimmung der Süßigkeit mit der Sulfatlösung.

Konzentration des Saccharins in der Sulfat-Lösung	Verhältnis der Konzentration der wäßrigen zur Sulfat-Lösung
$\frac{5}{256}$	125 : 88
$\frac{5}{128}$	125 : 96

Hierbei wurde ein veredelnder Einfluß des Sulfats auf den Geschmack des Saccharins beobachtet, derselbe wurde weicher und angenehmer.

***N*-Methyl-saccharin (*N*-Methyl-*o*-benzoyl-sulfimid).**

Dieser Stoff wurde von Braket²²⁾ dargestellt. Wir erhielten ihn nach einer andern Methode, weswegen wir sie auch hier anführen: 12 g Saccharin-Natrium werden mit 40 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und in die kochende Mischung allmählich 10 g Methyläther der Toluol-*p*-sulfonsäure eingetragen. Während des Eintragens des Sulfonats löst sich die Krystallose allmählich auf. Hierauf wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, der größte Teil des Alkohols verdampft und zum Rückstand 125 ccm warmes Wasser gegeben. Die ausgeschiedene Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die erste Fraktion gab 8 g großer, gut ausgebildeter, prismatischer Krystalle mit dem Schmp. 130° (Braket gibt 130—131° an). Der erhaltene Stoff schmeckt durchaus nicht süß, sondern etwas bitterlich, erst nach Verlauf einiger Minuten tritt ein süßer Geschmack auf (Verseifung).

²⁰⁾ Infolge der geringen Löslichkeit der Säure ist der Wert vielleicht zu hoch.

²¹⁾ Berechnet nach dem Gesetz Ostwalds für 1 Mol. von 19 Atomen.

²²⁾ A. 9, 406.

N-Chlor-saccharin (o-Benzoyl-o-chlor-sulfamid).

Die Verbindung wurde nach Chattaway²³⁾ gewonnen mit der Abänderung, daß zur Reaktion auf einmal 30 g genommen wurden und daß Chlor in die Salzlösung unter Kühlung (nicht höher als 0°) und gutem Rühren eingeleitet wurde. Ausbeute nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 27 g. Ein Teil des Imids spaltet sich bei dieser Reaktion auf und geht in o-Sulfo-benzoesäure über. Das *N*-Chlor-saccharin gibt im Munde nicht sofort einen süßen Geschmack, sondern erst nach einigen Minuten. Chemisch verhält sich das *N*-Chlor-saccharin wie ein typisches Säurechlor-anhydrid: beim Stehen seiner Lösung in Methylalkohol im Verlauf einiger Tage ergab sich mit guter Ausbeute *N*-Methyl-saccharin mit dem Schmp. 130°. Versuche, das Chloramid mit Na-Saccharin reagieren zu lassen, um Derivate des Diimids zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Die chlorierenden Eigenschaften des Chlorimids.

3 g Chlorimid wurden mit 10 g Toluol 2 Stdn. lang am Rückflußkübler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Imid abgesaugt und getrocknet, Schmp. 220—224°, Ausbeute 2.6 g. Das Filtrat wurde fraktioniert, zwischen 170—180° gingen 1.5 g Benzylchlorid über (90 % der Theorie).

N-Saccharin-essigsäure (o-Benzoyl-sulfoglycin).

Versuche, diesen Stoff durch Einwirkung von Monochlor-essigsäure auf Na-Saccharin zu erhalten, blieben erfolglos, es trat teilweise Spaltung des Saccharin-Moleküls ein. Zu seiner Darstellung benutzten wir den Äthylester von Eckenroth und Körppen²⁴⁾: 20 g getrocknete Krystallose und 15 g Chlor-essigsäure-äthylester in 120 ccm 55-proz. Spiritus wurden mit etwas metallischem Kupferpulver 5 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkübler gekocht, die am folgenden Tage ausgeschiedenen Krystallnadeln abgesaugt und die Mutterlauge auf die Hälfte konzentriert. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle, mit den ersten vereinigt, ergaben 8 g, Schmp. 107°.

7.5 g des erhaltenen Esters wurden durch 1-stündiges Kochen am Rückflußkübler mit 10 ccm Salzsäure (D. 1.19) verseift, die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 4 g, Schmp. 212—215°.

0.1424 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 0.2192 g CO₂, 0.0350 g H₂O.
C₉H₇O₅NS. Ber. C 44.8, H 2.9.
Gef. » 44.9, 44.6, » 3.2, 2.9.

0.1632 g Sbst. in 200 ccm Wasser wurden mit $n/10$ -Natronlauge titriert; für C₉H₇O₅NS ber. 6.8 ccm, gef. 6.9 ccm. Die Substanz ist ziemlich leicht in Wasser und leicht in Alkohol löslich. Sie schmeckt bitter mit säuerlichem Beigeschmack.

Bestimmung der Leitfähigkeit der Saccharin-essigsäure.

Verdünnung Liter/g-Mol.	Mol. Leitfähigkeit	Dissoziations- konstante
38.3	0.097	0.82×10^{-4}
1024	0.309 2.809 ²⁵⁾	0.14×10^{-4}

²³⁾ C. 1906, II 667. ²⁴⁾ B. 30, 1267 [1897].

²⁵⁾ nach der Regel von Ostwald-Walden berechnet.

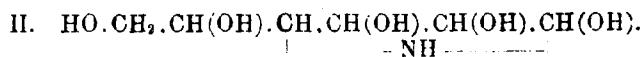
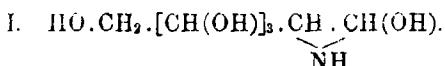
Die Dissoziationskonstante ist somit fast dieselbe wie die der Essigsäure ($k = 0.18 \times 10^{-4}$), während das Glycin, als dessen Derivat die *N*-Saccharin-essigsäure angesehen werden muß, eine ganz geringe Konstante hat.

289. A. Schmuck: Verbindung von Glykose mit Ammoniak.

(Eingegangen am 24. April 1923.)

Bei der Reaktion von Glykose mit Ammoniak wurden *a*-Imidazol¹⁾, Pyrazin und seine Derivate²⁾, sowie Pyridin erhalten; ich selber konnte als Reaktionsprodukt ein Pyrrol-Derivat³⁾ gewinnen. Es war nun interessant zu untersuchen, welche Produkte bei direkter Vereinigung des Ammoniaks mit Glykose entstehen, wenn die Bedingungen so gewählt wurden, daß die Kohlenhydrat-Kette selbst nur eine geringe Veränderung erleidet.

Lobry de Bruyn⁴⁾ ließ Ammoniakgas auf eine alkohol. Glykose-Lösung einwirken und erhielt dabei Krystalle einer mit Glykosamin, $C_6H_{12}O_5N$, isomeren Substanz, der er die Formel I zuschrieb. Da aber eine



solche Anordnung der Iminogruppe zurzeit kaum angenommen werden kann, so ersetzte man wohl jene Formel füglich durch Formel II. Ich wiederholte den Versuch, diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf Glykose in alkohol. Lösung zu gewinnen, und leitete zu diesem Zweck Ammoniakgas durch eine gesättigte Lösung von Glykose in absol. Alkohol und setzte jeweils, wenn die Lösung mit Ammoniak gesättigt war, allmählich neue Portionen Glykose zu. So löste ich im ganzen 25 g Glykose in 50 ccm Alkohol und konnte nach 2-wöchiger Kühlung (3—4°) 14 g der Verbindung isolieren. Die Reaktionstemperatur stieg dabei nie über 10°. Der entstandene Niederschlag wurde aus warmem Methylalkohol umkristallisiert, Schmp. 121—122°. Er löst sich leicht in Wasser und zeigt eine deutlich basische Reaktion. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung wird Ammoniak abgespalten.

0.1107 g (über Schwefelsäure getr.) Sbst.: 0.1628 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.2 g Sbst.: 10.8 ccm $\frac{n}{10}\text{H}_2\text{SO}_4$ (Kjeldahl). Zur Bestimmung des Molekulargewichts diente die wäßrige Lösung: 0.2225 g Sbst., 11.4 g Wasser; Gefrierpunkt-Erniedrig. — 0.2°.

$C_6H_{13}O_5N$. Ber. C 40.22, H 7.26, N 7.82, Mol.-Gew. 179.
Gef. » 40.12, » 7.59, » 7.56, » 180.

Folglich verläuft die Reaktion zwischen Ammoniak und Glykose unter Wasserabspaltung: $C_6H_{12}O_6 + \text{NH}_3 = C_6H_{13}O_5N + \text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung ist monomolekular, und die Reaktion verläuft zwischen je 1 Mol. Glykose und Ammoniak.

¹⁾ Windaus und Knoop, B. 38, 1166 [1905].

²⁾ Brandes und Stoehr, J. pr. [2] 54, 11, 481.

³⁾ A. Schmuck, Ann. Acad. agronom. Petrowskoe Moskou 1919, 1—4.

⁴⁾ Lobry de Bruyn, R. 12, 286. 14. 98. 134. 15. 81. 18. 72.