

## 527. C. Scheibler: Ueber das Saccharin und die Saccharinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. November.)

(Eingegangen am 3. December.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> hat Hr. Eug. Peligot ein neues Derivat der Glycosen (Dextrose und Lävulose, Invertzucker) entdeckt, dem er den Namen Saccharin und die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  beilegt, weil es mit dem Rohrzucker (Saccharose) die gleiche procentische Zusammensetzung haben soll.

Bei dem hohen Interesse, welches dieser Körper sowohl in wissenschaftlicher Beziehung für die Erkenntniss der Constitution der Kohlenhydrate, als auch in technischer Richtung in Anspruch nimmt<sup>2)</sup>, habe ich nicht gezögert, denselben sogleich nach der von Peligot angegebenen Methode in grösserer Menge darzustellen, um verschiedene Untersuchungen damit vorzunehmen.

Im Nachstehenden werde ich den Nachweis führen, dass das Saccharin nicht die ihm von Peligot beigelegte Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , sondern die Formel  $C_6H_{10}O_5$  besitzt und dass es das Anhydrid einer Säure  $C_6H_{12}O_6$  ist. Bevor ich jedoch die Beweise hierfür beibringe, glaube ich über die Darstellung und Reinigung des Saccharins einige Bemerkungen voranschicken zu müssen, da mehrere Chemiker, denen die Darstellung des Saccharins nicht gelang, sich dieserhalb brieflich mit Anfragen an mich gewendet haben.

Zur Darstellung des Saccharins kann man sowohl Dextrose als Lävulose, also auch das Gemisch Beider, den Invertzucker, anwenden; doch liefert die Lävulose diesen Körper am leichtesten und in grösserer Ausbeute. Diese bemerkenswerthe, schon von Peligot festgestellte Thatsache kann ich bestätigen, ich habe das Saccharin sowohl aus reinem, rechtsdrehendem Traubenzucker als aus reiner linksdrehender Lävulose (aus Inulin dargestellt) erhalten. Die Lävulose aus Inulin liefert den Körper am einfachsten und in grösster Menge. Die reichlichste Ausbeute gab mir daher auch der vorwiegend aus Lävulose bestehende flüssige Antheil eines alten Honigs, der sich also besonders zur Darstellung des Saccharins empfiehlt.

Will man einen aus Rohrzucker mit Hülfe von Schwefelsäure bereiteten Invertzucker verwenden, so thut man wohl, die Schwefelsäure vorher mit kohlensaurem Baryt zu entfernen, um nicht mit Gyps verunreinigtes Saccharin zu erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 196; ausführlicher in Scheibler's neuer Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 37, 94 u. 95; Bd. V, S. 19.

<sup>2)</sup> In der That ist das Saccharin inzwischen bereits als Bestandtheil der durch Osmose gewonnenen Zucker von Dr. O. von Lippmann (Scheibler's neue Zeitschrift V, 108) aufgefunden worden.

Das billigste Material zur Saccharindarstellung ist der feste Stärkezucker, wie er in harten, fast dextrinfreien Blöcken käuflich zu haben ist.

Die auf Saccharin zu verarbeitenden Glycosen müssen stark mit Wasser verdünnt sein, denn die bei der Kalkeinwirkung als Zersetzungsprodukte entstehenden gelbbraunen Kalksalze, deren Entfernung nothwendig ist, scheiden sich um so unvollständiger aus, je concentrirter die Lösungen sind.

Bei der Verarbeitung des käuflichen festen Stärkezuckers habe ich je 1 kg desselben in etwa 7 bis 8 L Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Kessel zum Sieden erhitzt und dann frisch bereitetes, noch heisses Kalkhydrat in grossem Ueberschusse zugesetzt, so dass die Lösung auch nach längerem Kochen noch stark alkalisch bleibt. Nach Zusatz des Kalkes färbt sich die Lösung sogleich gelb, dann braun und wird unter Ausscheidung mehr oder weniger gelbbrauner Kalksalze zuletzt dunkelbraun. Bei Anwendung von Lävulose (aus Honig oder Inulin) ist hierbei die Einwirkung des Kalkes unter Aufschäumen eine so heftige, dass man das Kalkhydrat nur allmählich zusetzen darf.

Nach Zusatz des Kalkes lässt man noch mehrere Stunden, und zwar so lange kochen, als sich Kalksalze ausscheiden, wobei sich ein eigenthümlich riechender Körper verflüchtigt<sup>1)</sup>. Demnächst lässt man erkalten, absitzen und zieht die überstehende Flüssigkeit vom Niederschlage mittelst eines Hebers ab; den Flüssigkeitsrest gewinnt man durch Auswaschen des Niederschlages. Die vereinigten Flüssigkeiten kann man zweckmässig durch Einleiten von Kohensäure und Aufkochen vom überschüssigen Aetzkalk befreien. In dem Filtrate vom kohlensauren Kalk bestimmt man alsdann den gebundenen Kalk und fällt diesen durch die berechnete Menge von Oxalsäure als oxal-sauren Kalk möglichst genau aus. Das Filtrat hiervon wird dann zur starken Syrupdicke (Consistenz von Melasse) auf dem Wasserbade eingedampft und der Krystallisation überlassen. Diese erfolgt bei Lävulose (aus Honig) meist schon nach 24 Stunden, bei Traubenzucker oft erst nach Tagen und Wochen. Hat man aus einer früheren Darstellung Saccharinkrystalle zur Verfügung, so kann man durch Einwurf von Krystallen in den Syrup dessen Krystallisation anregen, die dann rasch erfolgt, wobei der Syrup zu einer festen Masse von Krystallen geseht, von welcher die dunkle Mutterlauge zum grössten Theil leicht abläuft. Die Krystalle zerdrückt man in der noch anhaftenden Mutterlauge und bringt die Masse auf Thonplatten, die den

<sup>1)</sup> Dieser flüchtige Körper kann aus den condensirten Dämpfen durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren als ein angenehm aromatisch riechendes Oel gewonnen werden. Ich hoffe von demselben so viel zu erhalten, dass eine nähere Untersuchung desselben erfolgen kann.

Rest der letzteren einsaugen, wobei das Saccharin ziemlich rein zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnt man es leicht völlig rein.

Das Saccharin aus dem unreinen ersten Syrup durch Dialyse zu gewinnen, wie Peligot empfiehlt, hat mir keine befriedigende Resultate ergeben. Ebensowenig die Zerstörung der das Saccharin begleitenden Syrupbestandtheile durch Oxydation mit Salpetersäure.

Was die Eigenschaften des Saccharins anbetrifft, so kann ich im Allgemeinen die Angaben Peligot's bestätigen. Vervollständigen möchte ich dieselben jedoch zunächst noch durch die Angabe des Schmelzpunktes, den ich bei  $+ 160$  bis  $161^{\circ}$  C. liegend fand.

Dass ich übrigens das Saccharin Peligot's in Händen babe, wurde noch durch die krystallographische Untersuchung desselben festgestellt, welche Hr. Prof. P. Groth in Strassburg auf meinen Wunsch unternahm; derselbe bestätigte in allen Punkten die Angaben von Des Cloizeaux<sup>1)</sup>.

Worin ich mit Hrn. Peligot nicht übereinstimme, betrifft die procentische Zusammensetzung und die Ansichten über den chemischen Charakter des Saccharins.

Bei der Analyse eines durch mehrfaches Umkrystallisiren völlig gereinigten Saccharins wurden folgende Zahlen erhalten:

1) Saccharin, zerrieben und durch Erwärmen auf  $100^{\circ}$  C. getrocknet, wobei es 0.3 pCt. an Gewicht verlor, ergab:

a. 0.3196 g gaben 0.5231 g  $\text{CO}_2$  und 0.1735 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

b. 0.2437 g gaben 0.3989 g  $\text{CO}_2$  und 0.1332 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

c. 0.3151 g gaben 0.5184 g  $\text{CO}_2$  und 0.1688 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

2) Dasselbe Saccharin, durch 12 stündiges Verweilen im Exsiccator getrocknet:

d. 0.3436 g lieferten 0.5620 g  $\text{CO}_2$  und 0.1989 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

3) Saccharin von einer anderen Darstellung, zerrieben und lufttrocken, verlor im Exsiccator nicht an Gewicht:

e. 0.2952 g lieferten 0.4784 g  $\text{CO}_2$  und 0.1636  $\text{H}_2\text{O}$ .

f. 0.2887 g lieferten 0.4681 g  $\text{CO}_2$  und 0.1670  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gefunden wurden mithin:

	a	b	c	d	e	f
C =	44.63	44.64	44.86	44.35	44.20	44.22
H =	6.03	6.07	5.95	6.39	6.16	6.42.

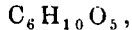
Berücksichtigt man, dass die Substanz durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  C. schon einen Verlust (gef. 0.3 pCt.) erleidet, so sind wesentlich nur die Analysen d, e und f des im Exsiccator getrockneten Saccharins in Betracht zu ziehen und diese haben im Mittel ergeben:

C = 44.26 pCt.

H = 6.32 -

<sup>1)</sup> Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. IV, S. 94.

Diese Werthe entsprechen aber genau der Formel:

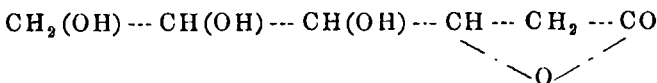


welche verlangt:

$$\begin{array}{r} C = 44.44 \text{ pCt.} \\ H = 6.17 \text{ -} \\ O = 49.39 \text{ -} \\ \hline 100.00 \text{ pCt.} \end{array}$$

Da das Saccharin flüchtig ist, so lag der Gedanke nahe, die Richtigkeit dieser Formel durch eine Bestimmung der Dampfdichte zu prüfen; indessen waren hierauf gerichtete Versuche bisher ohne Erfolg, weil die Temperatur, bei welcher das Saccharin eine völlige Zersetzung erleidet, der Temperatur, bei welcher es sublimirt, allzu nahe liegt. Die Versuche in dieser Richtung sollen jedoch fortgesetzt werden.

Was nun den chemischen Charakter des Saccharins anbetrifft, so stellt Hr. Peligot dasselbe neben Rohrzucker, Milchzucker, Trehalose u. s. w., und es soll wie diese mit den alkalischen Erden nur den Saccharaten analoge additionelle Verbindungen eingehen können, aus welchen die alkalische Erde sich schon durch Kohlensäure wieder abscheiden lasse. Diese Vorstellung ist nicht richtig. Das Saccharin,  $C_6H_{10}O_5$ , ist vielmehr das Anhydrid einer Säure,  $C_6H_{12}O_6$ , die ich, der von Peligot gewählten Bezeichnung folgend, Saccharinsäure nennen will, und die vollkommene Salze bildet. Kocht man z. B. eine Saccharinlösung mit frisch gefälltem kohlenurem Kalk, so wird der letztere unter Austreibung der Kohlensäure gelöst, und es entsteht saccharinsäure Kalkerde; es ist dies ein Verhalten, wodurch sich das Saccharin vom Rohrzucker u. s. w. sogleich unterscheidet. Scheidet man aus dem saccharinsäuren Kalk den Kalk mit Oxalsäure ab, oder zerlegt man überhaupt ein saccharinsäures Salz, so scheidet sich nicht die Saccharinsäure,  $C_6H_{12}O_6$ , als solche ab, sondern die freiwerdende Säure spaltet sich sogleich in Wasser und in ihr Anhydrid, welches das Saccharin ist:  $C_6H_{12}O_6 = H_2O + C_6H_{10}O_5$ . Diesem Säureanhydrid kommt wahrscheinlich die Structurformel



zu, wonach also das Saccharin in die in neuerer Zeit von Fittig entdeckte Gruppe der Lactone gehören würde.

Die saccharinsäuren Salze zeichnen sich durch ausserordentlich grosse Löslichkeit aus; die des Baryum, Calcium und Natrium sind unkrystallisirbar und trocknen zu glasigen Syrupen ein, woraus die Salze selbst jedoch durch Alkohol als fadenziehende Massen gefällt werden können, die getrocknet ein weisses Pulver bilden. Das

Kaliumsalz sowie das Ammoniumsalz sind ebenfalls sehr löslich, krystallisiren aber aus den zum Syrup eingedampften Lösungen in schönen, luftbeständigen Krystallen. Näheres über die saccharinsäuren Salze werde ich in einer folgenden Abhandlung bringen.

#### Optisches Verhalten des Saccharins und der saccharinsäuren Salze.

Peligot hat bereits gezeigt, dass das Saccharin rechtsdrehend ist und hat die spezifische Drehkraft desselben  $[\alpha]_D = +93.5$  bestimmt. Ich kann diese Angabe bestätigen.

Für eine Lösung von 6.0384 g sehr reinen Saccharins zu 50 ccm, welche Lösung bei  $+17\frac{1}{2}^\circ$  C. das spezifische Gewicht 1.0365 zeigte, fand ich für ein 200 mm langes Rohr im Mittel mehrerer Ablesungen an einem Soleil-Scheibler'schen Instrument  $65.5^\circ$ . Hieraus berechnet sich  $[\alpha]_D = +93.8$ .

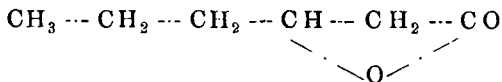
Nachdem das Vorkommen des Saccharins in den Produkten der Zuckerfabriken nachgewiesen ist, — ein Vorkommen, welches übrigens a priori nicht zweifelhaft sein konnte, — muss diese bedeutende, die Drehkraft des Rohrzuckers erheblich übertreffende Rechtsdrehung auf die in den Zuckerfabriken in Anwendung stehenden optischen Untersuchungsmethoden nicht ohne störenden Einfluss sein. Dieser Einfluss wird jedoch noch verwickelter dadurch, dass, wie ich weiter gefunden habe, die Rechtsdrehung des Saccharins für die saccharinsäuren Salze in eine Linksdrehung übergeht. Die saccharinsäuren Salze drehen sämmtlich links. Bei einer vorläufigen und nur annähernden Bestimmung, die ich später durch genauere Messungen ersetzen werde, fand ich für

das Calciumsalz  $[\alpha]_D = -5.7$

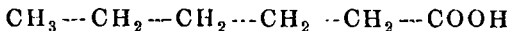
das Natriumsalz  $[\alpha]_D = -17.2$

#### Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Saccharin.

Wenn die oben geäußerte Ansicht, wonach das Saccharin als ein lactonartiges Anhydrid der Saccharinsäure aufgefasst wird, richtig ist, so kann erwartet werden, dass dasselbe bei der Reduktion mit Jodwasserstoff, entweder in das zugehörige Lacton (Saccharon)



oder in die normale Capronsäure



übergeht. Die letztere Reaktion würde ein besonderes physiologisches Interesse bieten, da damit die noch offene Frage der Ueberführung

eines Körpers aus der Reihe der Kohlenhydrate in die eines Körpers der Fettsäurereihe experimentell gelöst worden wäre.

Bei einem Vorversuch, den ich in dieser Richtung unternommen habe, tritt in der That eine Reduktion des Saccharins bei der Einwirkung von Jodwasserstoff ein. Als ich ein Gemisch von rauchender (spec. Gew. 1.9) und destillirter Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127° C.) auf Saccharin bei Gegenwart rothen Phosphors durch 8stündiges Kochen am Rückflusskühler einwirken liess, dann die Lösung mit Wasser verdünnte, vom rothen Phosphor trennte, mit einer kleinen Menge schwefeliger Säure entfärbte und für sich destillirte, wurde ein Destillat erzielt, aus welchem durch Ausschütteln mit Aether ein Oel extrahirt werden konnte. Dieses Oel siedete constant zwischen 203 und 204° C. (uncorrigirt), wonach es also ungefähr den Siedepunkt der Capronsäure besitzt; es ist jedoch von neutraler Beschaffenheit, liefert keine Salze und scheint daher das Lacton zu sein. Sobald ich neues Material besitze, mit dessen Darstellung ich gegenwärtig beschäftigt bin, werde ich die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf das Saccharin weiter verfolgen und dann hierüber, zugleich über die Salze und Aether der Saccharinsäure, sowie auch über die Acetylverbindung des Saccharins, welche ein dickflüssiges Oel ist, berichten.

### 528. E. Salkowski und H. Salkowski: Ueber die skatolbildende Substanz.

(Eingegangen am 3. December.)

Wir haben vor Kurzem mitgetheilt <sup>1)</sup>, dass die aus dem Eiweiss durch Fäulniss erhaltenen rohen Oxysäuren (nach dem Abtreiben der flüchtigen, fetten und aromatischen Säuren mit Wasserdampf) eine in weissen Körnchen und Warzen auftretende Substanz vom Schmelzpunkt 161° enthalten, die stickstoffhaltig ist und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlensäure Skatol liefert. Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Substanz Skatolcarbonsäure sein möchte. Diese Voraussetzung hat sich in der That als richtig erwiesen.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie früher. In vier einzelnen Darstellungen wurden die aus je 2 Kilo feuchtem Blutfibrin erhaltenen aromatischen und flüchtigen fetten Säuren mit Wasserdampf destillirt. Beim Destilliren scheiden sich braune, harzige Massen aus, von denen die wässrige Lösung nach Beendigung der Destillation durch Filtration getrennt wurde: bei 24 stündigem Stehen derselben direct

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, Heft 2, S. 191.