

Theodor Salzer, Apotheker, Worms (durch Carl Böttinger  
und H. Wichelhaus);  
Robert Schüpphaus, }  
stud. chem., } Göttingen (durch H. Hübner und  
Eduard Broemme, } P. Jannasch).  
stud. chem., }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1389. vom Baur, Heinrich. Ueber Dimethyl-Xylidine, -Toluidine und  
-Aniline. Inaug.-Diss. Tübingen 1882. (Verf.)  
1390. Chandelon, Th. Action des hypochlorites alcalins sur le phénol.  
Sep.-Abdr. (Verf.)  
1391. Komnenos, Telemachos. Ueber die Einwirkung der Fettaldehyde  
auf Malonsäure und Aethylmalonat. Inaug.-Diss. Bonn 1882. (Verf.)  
1392. Reber, Burkhard. Le Térébène. Sep.-Abdr. Schaffhouse 1882.  
(Verf.)

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

**535. Heinrich Kiliani: Ueber Saccharin und Saccharinsäure.**  
(Eingegangen am 4. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Resultate, welche ich bei der Oxydation des Saccharins durch  
Chromsäure erhalten habe<sup>1)</sup>, veranlassten mich, auch das Verhalten  
des Saccharins zu Salpetersäure einer genaueren Untersuchung zu  
unterwerfen, da Peligot<sup>2)</sup> hierüber nur angiebt, dass das Saccharin  
durch sehr concentrirte Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt werde.  
Als ich mir zu diesem Zwecke eine grössere Menge der Substanz  
nach den Angaben von Scheibler<sup>3)</sup> darstellen wollte, erhielt ich sehr  
unbefriedigende Ausbeuten; bessere Resultate ergab mir das nach-  
folgend beschriebene Verfahren, das andererseits allerdings mehr Zeit  
beansprucht. Das so gewonnene Ausgangsmaterial habe ich zugleich  
zu einigen Versuchen über die Existenzfähigkeit der freien Saccharin-  
säure, sowie zur Darstellung und Analyse einiger Salze derselben  
benutzt, über welche letztere Scheibler seinerzeit nur Andeutungen  
gegeben hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 701.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 90, 1141.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 2212.

## Darstellung von Saccharin.

Eine kalte Auflösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 L Wasser wird mit 100 g gepulvertem Kalkhydrat versetzt und in einer verschlossenen Flasche, unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach ca. 14 Tagen giebt man zu der jetzt klaren, rothgelben Lösung noch 400 g Kalkhydrat, worauf sich nach wiederholtem Umschütteln nach und nach ein Theil der Zersetzungsprodukte als schwer lösliches, voluminöses, basisches Kalksalz abscheidet. Sobald eine Probe der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit alkalische Kupferlösung nur mehr schwach reducirt, was nach 1—2 Monaten der Fall ist, wird die ganze Lösung filtrirt, mit Kohlensäure gesättigt, der Rest des Kalks durch Oxalsäure genau ausgefällt und das Filtrat nicht ganz bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Beim Erkalten bezw. mehrtägigen Stehen der concentrirten Lösung bildet sich dann eine reichliche Krystallisation von Saccharin, von welchem die Mutterlauge durch Abtropfenlassen ziemlich vollständig getrennt werden kann. Das ausgeschiedene Saccharin wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt; die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration kaum noch nennenswerthe Mengen der Substanz. Ich erhielt so aus 1 k Rohrzucker ca. 100 g reines Saccharin.

## Bildung von freier Saccharinsäure aus Saccharin und saccharinsauren Salzen.

Nach Scheibler ist die freie Saccharinsäure überhaupt nicht existenzfähig; sie soll vielmehr sofort in ihr Anhydrid, das Saccharin, übergehen, sobald man sie aus ihren Salzen frei zu machen sucht. Dies ist nicht ganz richtig; es geht vielmehr gerade umgekehrt das Saccharin ziemlich leicht in Saccharinsäure über.

Bringt man eine Probe von gepulvertem, reinem Saccharin a feuchtes blaues Lakmuspapier, so zeigt sich keine Spur einer Reaction dampft man aber die wässrige Lösung desselben Saccharins ein, oder erhitzt man sie kurze Zeit zum Kochen, oder lässt man sie einige Tage stehen, so wird sie stark sauer; neutralisirt man sie dann genau und behandelt sie hierauf ebenso wie vorher, so wird sie wieder sauer, welches Experiment man noch öfter wiederholen kann, bis endlich das Saccharin vollständig in saccharinsaures Salz übergeführt ist. Das Saccharin geht demnach unter diesen Bedingungen unter Aufnahme von Wasser wenigstens theilweise in Saccharinsäure über. Durch Zusatz einer anderen Säure, z. B. Oxalsäure zu der Lösung, wird auffallenderweise diese Umwandlung begünstigt.

Zersetzt man saccharinsauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur mit der äquivalenten Menge Oxalsäure, so wird die Saccharinsäure frei, die bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, rascher — aber auch nicht vollständig beim Erhitzen in das Anhydrid übergeht.

Ich habe die Menge der in den einzelnen Fällen gebildeten Saccharinsäure durch Titration mit Kalilauge bestimmt, wobei das Verschwinden der sauren Reaktion durch Tüpfelprobe ermittelt wurde.

Ich fand so, dass 1. bei zweitägigem Stehen einer 10procentigen Saccharinlösung 9 pCt., 2. beim Eindampfen derselben 10 pCt., 3. beim Eindampfen unter Zusatz einer abgewogenen Menge Oxalsäure 35 pCt. des in der Lösung enthaltenen Saccharins in Säure übergangen.

Ferner wurden bei der Zersetzung des saccharinsauren Kalkes mit Oxalsäure erhalten 98 pCt. der berechneten Menge Saccharinsäure, von welcher durch 10 Minuten langes Kochen der Lösung 67 pCt., beim Verdunsten derselben im Vacuum<sup>1)</sup> 35 pCt., bei 16 stündigem Stehenlassen 47 pCt. in das Anhydrid verwandelt wurde.

Ich wurde zu diesen Versuchen durch die Beobachtung veranlasst, dass man beim Umkrystallisiren des Saccharins, auch des reinsten, immer wieder stark saure Mutterlaugen erhält. Das Saccharin verhält sich also in dieser Beziehung wie das von Wolff<sup>2)</sup> beschriebene Anhydrid (»Lactin«) der  $\delta$ -Oxycaprinsäure.

#### Salze der Saccharinsäure.

Das Kaliumsalz wurde erhalten durch Erhitzen einer Saccharinlösung mit der entsprechenden Menge von kohlen saurem Kali. Aus der stark concentrirten Lösung scheiden sich grosse, luftbeständige Krystalle ab, welche bei 100° kein Wasser abgeben und der Formel  $C_6H_{11}O_6K$  entsprechen. Zwischen 120 und 130° erweicht das Salz unter theilweiser Zersetzung.

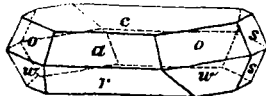
0.1673 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1878 g  $PtCl_6K_2$ ,  
 0.299 g oder 17.87 pCt. K. Ber. 17.88 pCt.  
 v. Haushofer hatte die Güte, mir über die Krystallform  
 Folgendes mitzuthellen:

#### Saccharinsaures Kalium.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.2893 : 1 : 1.8861 \beta = 85^\circ 25'.$$

Dicktafelförmige Krystalle der Combination:



$-P(o)$ ,  $P(\omega)$ ,  $\infty P \infty (a)$ ,  $oP(c)$ ,  $\frac{1}{2}P \infty (r)$ ,  
 $P \infty (s)$ ; die Flächen des Klinodomas (s)  
 fehlen oft oder sind sehr untergeordnet.

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; im Polariskop erscheint auf der Fläche c das Interferenzbild einer Axe im spitzen Winkel  $\beta$ .

<sup>1)</sup> Hierbei erhält man eine trockene Krystallmasse: demnach ist die Saccharinsäure selbst krystallisirbar.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation. Strassburg 1882.

Gemessen	Berechnet
c : o =* 115 <sup>o</sup> 9'	— —
o : o =* 88 40	— — (vorn)
c : a =* 94 35	— —
ω : c = 110 16	110 <sup>o</sup> 21'
o : a = 125 55	125 57
c : r = 38 <sup>o</sup> appr.	37 45
r : ω = — —	128 20
o : ω = 110 <sup>o</sup> 0'	111 2 (seitlich)
o : ω = 134 35	134 30 (Basiskante)
s : c = 117 43	118 1.

Die concentrirte Lösung des Salzes giebt weder mit neutralem noch mit basisch essigsauerm Blei einen Niederschlag.

Das Kalksalz kann man erhalten durch anhaltendes Kochen einer Saccharinlösung mit kohlensaurem Kalk, der nicht frisch gefällt zu sein braucht, oder rascher durch Erhitzen des Saccharins mit überschüssigem Kalkwasser, Sättigen mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrates. Es bleibt eine gummiartige, spröde Masse, welche, bei 100<sup>o</sup> getrocknet, der Formel  $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$  entspricht.

0.2804 g bei 100<sup>o</sup> getrocknetes Salz lieferten 0.0394 g oder 14.05 pCt. CaO. Berechnet 14.07 pCt.

Das Zinksalz, dargestellt durch Kochen der Saccharinlösung mit Zinkcarbonat, ist ebenfalls amorph. Dasselbe nahm erst bei 110<sup>o</sup> constantes Gewicht an, zeigte aber dann zu hohen Zinkgehalt.

0.1497 g gaben 0.0305 g oder 20.3 pCt ZnO. Berechnet für  $(C_6H_{11}O_6)_2Zn$  19.14 pCt.

Während das Kali- und namentlich das Kalk-Salz sich beim Zersetzen sehr stark aufblähen, verglimmt das Zinksalz ganz ruhig, zu schmelzen.

Das Kupfersalz, erhalten durch Kochen der Saccharinlösung mit Kupfercarbonat, krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in blauen Warzen, welche erst bei 120<sup>o</sup> ihr Krystallwasser vollständig verlieren und hierbei sehr schwer constantes Gewicht annehmen. Das wasserfreie Salz ist grün. Beim starken Erhitzen schmilzt das Salz unter Zersetzung.

I. 0.1418 g lufttrocknen Salzes gaben 0.0228 g oder 16.07 pCt. CuO. Berechnet für  $(C_6H_{11}O_6)_2Cu \cdot 4H_2O$  16.09 pCt.

II. 0.6287 g lufttrocknen Salzes verloren bei 120<sup>o</sup> 0.0934 g oder 14.86 pCt. H<sub>2</sub>O. Berechnet 14.59 pCt.

III. 0.1163 g des bei 120<sup>o</sup> getrockneten Salzes gaben 0.0224 g oder 19.26 pCt. CuO. Berechnet 18.84 pCt.

Aus den Analysen der Salze ergibt sich somit, dass die (nicht isolirte) Saccharinsäure einbasisch ist und dass ihr die schon von Scheibler angenommene Formel,  $C_6H_{12}O_6$ , zukommt.

### Oxydation des Saccharins durch concentrirte Salpetersäure.

Wenn man 1 Theil Saccharin mit 3 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.375 auf 35° C. erwärmt, so ist oft erst nach 24—36stündiger Digestion eine Einwirkung bemerkbar. Dann findet eine ganz ruhig verlaufende Oxydation statt, welche mehrere Tage andauert. Als eine Entwicklung von Untersalpetersäure nicht mehr stattfand, prüfte ich einen Theil der Flüssigkeit in bekannter Weise auf Essigsäure und konnte die Anwesenheit derselben durch Analyse des Silbersalzes nachweisen:

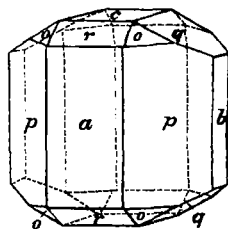
0.1176 g des Salzes gaben 0.0761 g Ag oder 64.71 pCt. Berechnet 64.66 pCt.

Die Hauptmenge der Flüssigkeit wurde eingedampft, bis eine abermalige Entwicklung von Untersalpetersäure bemerkbar wurde, dann verdünnt, wieder verdampft und dies so oft wiederholt, bis schliesslich ein völlig salpetersäurefreier Syrup verblieb, welcher beim Erkalten krystallisirte. Zur Entfernung der in der Masse enthaltenen Oxalsäure wurde die verdünnte wässrige Lösung mit der entsprechenden Menge von kohlen saurem Kalk gekocht; das Filtrat lieferte beim Eindampfen einen schwach gelb gefärbten Syrup, der sich bei mehrstündigem Stehen in eine faserige, pulverisirbare Krystallmasse verwandelte.<sup>1)</sup> Diese löste sich ziemlich schwer, aber fast vollständig in kochendem Aether, bei dessen freiwilliger Verdunstung sich das Oxydationsprodukt theils in verwachsenen Tafeln, theils in hübsch ausgebildeten rhombischen Krystallen ausschied. Die Krystalle wurden auf einem Filter mit kaltem Aether abgewaschen und noch einmal Wasser umkrystallisirt, wobei sich dicke, über 15 mm lange, stark leuchtende Prismen bildeten.

Die reine Substanz reagirt stark sauer und ist im Geschmacke von der Citronensäure kaum zu unterscheiden. Auch ihre Krystallform nähert sich sehr derjenigen der letzteren Säure; Hr. Prof. Haushofer theilte mir hierüber gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem rhombisch.

Axenverhältniss  $a:b:c = 0.6903:1:0.5280$ .  
Prismatische, meist zugleich durch Vorwalten von  $a$  oder eines Flächenpaares von  $p$  tafelförmige Krystalle der Combination  $\infty P(p)$ ;  $\infty \bar{P}(a)$ ,  $oP(c)$ ,  $\bar{P}(r)$ ,  $\check{P}(q)$ ,  $\infty \check{P}(b)$ ,  $P(o)$ . Die Krystalle zeigen oft einen asym-



<sup>1)</sup> Aus 10 g Saccharin wurden 8 g Rohprodukt erhalten.

metrischen Habitus durch das Fehlen eines Flächenpaares von  $q$ ,  $r$  oder durch das vereinzelt Auftreten einer Fläche  $o$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $c$ .

Gemessen	Berechnet
$p : a = *145^0, 23'$	— —
$c : q = *152 \ 10$	— —
$p : b = 124 \ 40$	$124^0 \ 37'$
$p : p = 110 \ 50$	$110 \ 46$
$b : q = 117 \ 55$	$117 \ 50$
$q : q = 124 \ 37$	$124 \ 20$
$o : c = 137 \ 16$	$137 \ 6$
$o : p = 133 \ 4$	$132 \ 54$
$r : q = 134 \ 38$	$134 \ 37$
$a : r = 127 \ 23$	$127 \ 25$
$r : c = 142 \ 43$	$142 \ 35$
$p : q = 105 \ 27$	$105 \ 23$
$r : p = 119 \ 52$	$120 \ 0.$

Die höchst merkwürdige Aehnlichkeit des Axenverhältnisses mit jenem der Citronensäure kommt zum Ausdrucke, wenn man die Axe  $c$  verdreifacht; dann werden die Zahlen  $a : b : c = 0.6903 : 1 : 1.5840$ ; für die Citronensäure ist  $a : b : c = 0.6740 : 1 : 1.6621$ .

Mehrere Elementaranalysen der lufttrockenen Substanz ergaben sehr annähernd, aber nicht ganz scharf die Formel:  $C_6H_{10}O_7$ . Ich werde noch mehrere Analysen ausführen, sobald ich wieder reine Substanz dargestellt habe. Die lufttrockene Substanz erweicht unter Abgabe von Wasser zwischen  $90$  und  $100^0$  C. Sie verliert einen Theil ihres Krystallwassers schon im Vacuum über Schwefelsäure, den Rest bei  $100^0$ , ohne dann noch zu erweichen.

I.  $0.1784$  g lufttrockene Säure verloren  $0.0166$  g oder  $9.30$  pCt. Wasser.

II.  $0.3646$  g lufttrockne Säure verloren  $0.0348$  g oder  $9.54$  pCt. Wasser. Ber. f.  $C_6H_8O_6 + H_2O$   $9.28$  pCt. Wasser.

Die bei  $100^0$  getrocknete Substanz beginnt bei ca.  $145^0$  zu erweichen, zersetzt sich, wie es scheint, dabei, und ist erst bei  $156^0$  völlig geschmolzen; beim Erkalten krystallisirt sie dann nicht mehr.

Beim Versetzen der Substanz mit Normalkalilauge wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaction ziemlich genau soviel Alkali verbraucht, als dem Verhältnisse,  $C_6H_{10}O_7 : KOH$ , entspricht. Der neue Körper ist also eine einbasische Säure, zugleich aber noch Lacton; denn wenn man die neutralisirte Lösung erhitzt oder einige Tage stehen lässt, so wird sie wieder stark sauer. Zur völligen Sättigung eines Moleküls,  $C_6H_{10}O_7$ , sind  $2KOH$  nöthig.

Hiermit steht im Einklange die Metallbestimmung in einem Kalksalze, das durch Kochen der Säure mit Kalkwasser, Sättigen mit Kohlensäure und Eindampfen der Lösung dargestellt wurde. Dasselbe ist amorph.

0.1200 g des bei 100<sup>0</sup> getrockneten Salzes gaben 0.0288 g oder 24.0 pCt. CaO. Ber. f.  $C_6H_8O_7Ca$  24.13 pCt.

Die Säure ist schwach linksdrehend; bei einer wässrigen Lösung, für welche  $(p + q) = 14.3902$ ,  $l = 1$  dm,  $p = 1.7857$ ,  $d = 1.0451$ ,  $t = 18^{\circ} C.$  war, fand ich  $\alpha = -0.8^{\circ}$  oder  $[\alpha]_D = -6.1^{\circ}$ .

Die Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht; aus den Lösungen der Salze wird durch essigsäures Blei ein flockiger Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Ueber die Beziehungen dieser Substanz zum Saccharin dürfte die Thatsache Aufschluss geben, dass dieselbe bei der Oxydation mit Silberoxyd wohl noch Essigsäure, aber keine Glycolsäure mehr liefert. Demnach wäre das im Saccharin enthaltene Radikal  $CH_2OH$  bei der Oxydation in  $COOH$  verwandelt worden, welche Auffassung mit der Formel, sowie mit den Eigenschaften der neuen Verbindung völlig übereinstimmt.

Für diese Substanz dürfte wohl der schon einmal von Scheibler gebrauchte Name »Saccharon« eher passend sein, als für das von Scheibler erhaltene Reduktionsprodukt. Denn erstens steht das letztere in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Saccharin jedenfalls weit ferner als der von mir erhaltene Körper und zweitens dürfte dasselbe, wenn es wirklich die von Scheibler vermuthete Constitution besitzen sollte, einfach als Lacton der  $\beta$ -Oxycaprönsäure zu bezeichnen sein. Die dem Saccharon,  $C_6H_8O_6$ , entsprechende Säure  $C_6H_{10}O_7$  würde dann den Namen Saccharonsäure.

Eine genauere Untersuchung beider Körper, sowie weitere Versuche, welche zur Aufklärung der Constitution des Saccharins beitragen sollen, bin ich auszuführen im Begriffe.

Léon Cuisinier<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit eine Abhandlung publicirt, welche mit den merkwürdigen Worten beginnt: »Das Studium der Glycose ist vollständig von Neuem zu beginnen.« Sie gipfelt in dem Satze, dass die Glycosen als äther- (ester-)artige Verbindungen des Saccharins mit einem noch nicht isolirten, alkalische Kupferlösung stark reducirenden Alkohol zu betrachten seien, welche durch Alkalien wie durch Säuren zerlegt beziehungsweise verseift würden in Saccharin und den betreffenden Alkohol. Die gleiche Hypothese hat schon

<sup>1)</sup> La sucrerie indigène XIX, 337.

Peligot<sup>1)</sup> aufgestellt, nur im umgekehrten Sinne, indem er das Saccharin als den Alkohol ansah und die Säure für noch nicht isolirt hielt. Cuisinier stützt seine Hypothese hauptsächlich auf 2 Versuche: Bei dem ersten will er gefunden haben, dass eine mit Kalk gesättigte Glycoselösung nach längerem Stehen neben dem neutralen, stark reducirenden Körper nur saccharinsauren Kalk enthält, bei dem zweiten, dass beim Kochen von Glycose (namentlich Levulose) mit verdünnten Säuren ebenfalls Saccharin entsteht. Beide Beobachtungen, stehen jedoch mit den von mir erhaltenen Resultaten im direkten Widerspruch. Vor Allem müsste — die Richtigkeit von Cuisinier's Hypothese vorausgesetzt — bei der von mir angewendeten Darstellungsweise weit mehr Saccharin entstehen als dies in Wirklichkeit der Fall war. Ferner müsste dann wohl auch durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Glycose bei gewöhnlicher Temperatur Saccharin zu gewinnen sein. Bei zwei Versuchen, die ich in dieser Richtung anstellte, wurde zwar der Zucker vollständig zersetzt, unter den Reaktionsprodukten konnte ich aber keine Spur Saccharin auffinden. Ausserdem habe ich durch einen besonderen Versuch constatirt, dass eine weitere Zersetzung des einmal gebildeten Saccharins selbst dann nicht stattfindet, wenn man dasselbe mit concentrirter Kalilauge (1:1) im kochenden Wasserbade stundenlang erwärmt. Endlich enthält die mit Kalk behandelte Glycoselösung neben saccharinsaurem Kalk noch eine erhebliche Menge von milchsaurem Kalk, wie ich früher zeigte, neben dem Kalksalze einer noch nicht genauer bestimmten Säure.

Dass beim Kochen von Glycose mit verdünnter Säure kein Saccharin entsteht, geht eigentlich schon aus der ausführlichen Untersuchung von Grote und Tollens<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand hervor. Trotzdem habe ich selbst 60 g Levulose mit 800 g 2procentig Schwefelsäure ca. 50 Stunden gekocht und in der abfiltrirten Flüssigkeit durchaus kein Saccharin entdecken können. Ich glaube also, dass vorläufig wenigstens noch kein Grund vorliegt, in unseren Anschauungen über die Constitution der Glycosen eine solche radicale Umwälzung eintreten zu lassen, wie sie Cuisinier für nöthig hält.

München, den 25. November 1882.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 89, 921.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 181.