

474. Heinrich Kiliani: Ueber ein neues Saccharin aus Milchzucker.

(Eingegangen am 23. October.)

Nach Cuisinier¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker und auf Maltose das Kalksalz eines Lactons, welehes ebenso wie das von Peligot entdeckte Saccharin die Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzt, aber ganz andere Eigenschaften zeigt als dieses, und deshalb von Cuisinier als Isosaccharin bezeichnet wird.

Nachdem ich die Untersuchung des Saccharins²⁾ beendigt hatte, wollte ich die Constitution des Isosaccharins in ähnlicher Weise aufzuklären versuchen und stellte mir deshalb eine grössere Quantität dieser prachtvoll krystallisirenden Substanz dar. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt; heute möchte ich nur über ein neues Saccharin berichten, welches ich gelegentlich der Darstellung des Isosaccharins auffand.

Ich löste zu letzterem Zwecke je 1 kg Milchzucker in 9 L Wasser, versetzte die kalte Lösung mit 450 g Kalkhydrat und liess sie unter häufigem Umschütteln 6 Wochen stehen. Hierauf wurde die über dem gebildeten Niederschlage stehende klare, braunrothe Flüssigkeit mittelst Heber abgezogen, mit Kohlensäure gesättigt und zum Kochen erhitzt. Die filtrirte Lösung wurde bis auf ein Volum von circa 2 L eingedampft, wobei sich in reichlicher Menge isosaccharinsaure Kalk ausschied, welcher nach völligem Erkalten und 24stündigem Stehen der Flüssigkeit auf ein Saugfilter gebracht und durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug in der Regel 150—180 g lufttrocknes Kalksalz.

Eine Portion der von isosaccharinsaurem Kalk abfiltrirten Flüssigkeit war nun mehrere Monate in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt worden. Es hatte sich dann am Boden der Flasche eine Krystallkruste mit eigenthümlich wellenförmiger Oberfläche gebildet, während oben auf der Flüssigkeit eine Schimmelhaut entstanden war. Die Krystallkruste bestand aus einem Kalksalze, welches durch Waschen mit kaltem Wasser leicht von der anhaftenden dunklen Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser völlig gereinigt werden konnte. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in kochendem Wasser löst es sich dagegen bei anhaltendem Erhitzen in reichlicher Menge und krystallisirt beim Erkalten rasch wieder aus. Hierbei scheidet es sich häufig (namentlich so lange es

¹⁾ Moniteur scientifique 1882, 520.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 361.

noch ziemlich unrein ist) in Krusten ab, welche sich von den Gefässwänden losbiegen und zum Theil aus der Flüssigkeit herauswachsen. Das reine Salz krystallisirt entweder in isolirten, weissen Warzen oder in harten Krusten, welche die Form der Gefässwände haben und von diesen leicht loszulösen sind. Warzen wie Krusten bestehen aus mikroskopischen Prismen.

Das völlig reine, lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure sowie bei 100° nur unbedeutend an Gewicht, enthält aber doch Krystallwasser, welches bei 120—130° leicht entweicht.

Die Analysen des lufttrockenen Salzes ergaben folgende Resultate:

- I. 0.3102 g verloren bei 130° 0.0256 g Wasser.
- II. 0.1539 g » » » 0.0129 g »
- III. 0.2984 g hinterliessen beim Glühen 0.039 g CaO¹⁾.
- IV. 0.118 g lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0.1417 g Kohlensäure und 0.071 g Wasser.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ca + 2H ₂ O	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
H ₂ O	8.29	8.25	8.38	—	— pCt.
CaO	12.90	—	—	13.06	— »
C	33.17	—	—	—	32.71 »
H	5.99	—	—	—	6.66 »

Ausserdem wurden 2 Kalkbestimmungen in dem bei 130° getrockneten Salze gemacht:

- I. 0.1942 g lieferten 0.0276 g CaO.
- II. 0.1346 g » . 0.019 g CaO.

CaO	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₆) ₂ Ca	Gefunden	
		I.	II.
	14.07	14.21	14.11 pCt.

Diese analytischen Resultate wiesen darauf hin, dass die fragliche Substanz das Kalksalz einer bisher unbekanntes Saccharinsäure sei²⁾.

Die Hauptmenge des Salzes wurde nun genau durch Oxalsäure zersetzt und die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte farblose Flüssigkeit durch Eindampfen mässig concentrirt. Sie lieferte dann bei freiwilliger Verdunstung ziemlich grosse, farblose, schwach bitter schmeckende

¹⁾ Das lufttrockene und das wasserfreie Salz blähen sich bei der Zersetzung ausserordentlich stark auf.

²⁾ Der saccharinsäure Kalk wurde bisher überhaupt nicht in krystallisirter Form erhalten; der isosaccharinsäure Kalk krystallisirt in mikroskopischen Nadelchen ohne Krystallwasser und ist selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich.

Krystalle¹⁾, welche nach dem Trockenpressen völlig neutral reagierten. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

I. 0.1963 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.3226 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

II. 0.2227 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.366 g Kohlensäure und 0.1293 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	44.44	44.77	44.81 pCt.
H	6.17	6.46	6.42 »

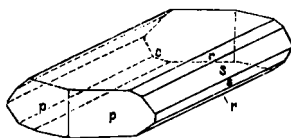
Die durch Zersetzung des Kalksalzes erhaltene Substanz ist demnach in der That ein Saccharin, das aber, wie die folgenden Ausführungen zeigen werden, ganz andere Eigenschaften besitzt als das Saccharin Peligot's oder das Isosaccharin Cuisinier's, weshalb ich es als Metasaccharin bezeichnen will.

Die krystallographische Untersuchung des Metasaccharins übernahm gütigst Hr. Prof. Haushofer; ich verdanke demselben folgende Mittheilung:

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.6236 : 1 : 8988.$$

Wasserhelle, nach der Basis tafelförmige Krystalle der Combination $\infty P \cdot (c)$, $\infty P (p)$, $P \infty (r)$, $2 P \infty (s)$; an einigen Krystallen wurde auch $\infty P \infty$ beobachtet. Sehr vollkommen spaltbar nach $\infty \bar{P} \infty$, ziemlich deutlich nach $\infty \bar{P} \infty$. — Axenebene $\infty \bar{P} \infty$, erste Mittellinie der Verticalaxe.



Gemessen	Berechnet
$r : r = * 96^\circ 6'$	— (oben)
$p : p = * 116^\circ 6'$	—
$s : s = 119^\circ 0'$	$119^\circ 5'$ (oben)

Während das Saccharin sowie das Isosaccharin in wässriger Lösung das polarisirte Licht nach rechts drehen, ist das Metasaccharin linksdrehend; ich fand $[\alpha]_D = -48.4^\circ$ (für $p = 1.1099$; $p + q = 14.1462$; $d = 1.026$; $t = 14^\circ C$; $l = 1 \text{ dm}$ war $\alpha = -3.9^\circ$).

¹⁾ Die Krystallbildung wird sehr beschleunigt, wenn man einige Tropfen der Lösung auf einem Uhrglase über Schwefelsäure verdunsten lässt und die hierdurch in kurzer Zeit erhaltene fasrige Krystallmasse in die Hauptlösung einwirft.

Das lufttrockene Metasaccharin beginnt bei 135° zu erweichen und ist erst bei 142° völlig geschmolzen; beim Erkalten krystallisirt es wieder und schmilzt dann bei wiederholtem Erhitzen zwischen 141° und 142° .

In kaltem Wasser ist das Metasaccharin leicht löslich; sein Löslichkeitsverhältniss dürfte zwischen dem des sehr leicht löslichen Isosaccharins und dem des schwieriger löslichen Saccharins stehen. Seine wässrige Lösung wird bei längerem Stehenlassen sauer, indem wahrscheinlich Metasaccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, gebildet wird. In Alkohol ist das Metasaccharin leicht, in Aether äusserst schwer löslich. Beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung mit Aether geht nur sehr wenig Substanz in letzteren über.

Ebenso wie das Saccharin und das Isosaccharin liefert auch das Metasaccharin beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Metalloxyden oder Carbonaten die Salze der entsprechenden Saccharinsäure.

So erhielt ich durch Kochen der Lösung mit kohlen-saurem Kalk ein Kalksalz, welches in Eigenschaften und Zusammensetzung völlig identisch war mit dem oben beschriebenen Salze. 0.1338 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0174 g oder 13.00 pCt. CaO. Berechnet für $(C_6H_{12}O_6)_2Ca + 2H_2O$ 12.90 pCt. CaO.

Beim Kochen der wässrigen Lösung des Metasaccharins mit kohlen-saurem Kupfer färbt sich dieselbe grün. (Saccharin und Isosaccharin liefern blaue Kupfersalzlösungen.) Aus der mässig concentrirten Lösung scheiden sich schwach grün gefärbte Warzen ab, welche aus mikroskopischen, länglichen, an den Enden zugespitzten Blättchen zusammengesetzt sind.

0.2175 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0375 g oder 17.24 pCt. Kupferoxyd.

Demnach hätte das Salz die Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 2H_2O$, welche 17.32 pCt. Kupferoxyd verlangt. Ein Versuch, das Krystallwasser direkt zu bestimmen, misslang, da das Salz bis 110° nur einen Theil seines Wassers verliert, wenige Grade über 110° aber schon unter Zersetzung braun wird.

Die Lösung des metasaccharinsäuren Bleis verdunstet an der Luft zu einem dicken Syrup, der beim Umrühren sofort krystallisirt.

Silbernitrat erzeugt in der kalten Lösung des metasaccharinsäuren Kalks keinen Niederschlag; beim Kochen wird metallisches Silber ausgeschieden.

Ich habe mich ferner überzeugt, dass das Vorhandensein des metasaccharinsäuren Kalks in jener Mutterlauge, in welcher ich ihn zuerst auffand, kein zufälliges war, dass derselbe vielmehr immer bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker entsteht. Nachdem ich einmal im Besitze von metasaccharinsäurem Kalk war, habe ich

wiederholt Milchzucker in der oben angegebenen Weise verarbeitet, die nach Abscheidung des isosaccharinsauren Kalks erhaltene Flüssigkeit noch etwas eingedampft und nach dem Erkalten mit einem Stückchen metasaccharinsauren Kalks versetzt: jedesmal begann nach einigen Tagen die Krystallisation und nach 2—3 Wochen hatte sich eine vollständige Krystallkruste gebildet, ohne dass sich die geringste Spur einer Schimmelbildung zeigte. Allerdings habe ich aus 1 kg Milchzucker bisher nicht mehr als 30 g Kalksalz erhalten.

Ich bin im Begriffe, eine eingehende Untersuchung des Metasaccharins durchzuführen.

München, den 21. October 1883.

475. D. Konowaloff: Ueber die Bildungswärme von Pyrosulfurylchlorid.¹⁾

(Eingegangen am 24. October.)

Die Bildungswärme des Pyrosulfurylchlorids wurde aus der Zersetzungswärme dieser Substanz mittelst einer Kalilösung (1 Theil KHO auf 5 Theile Wasser) bestimmt. Etwa 2 g der Substanz wurden in einer Probirröhre, die unten in eine dünnwandige Kugel aufgeblasen worden war, abgewogen und in das Calorimeter, welches etwa 1200 g Wasser enthielt, getaucht. Darauf wurden 40—50 g der oben erwähnten Kalilösung, deren Temperatur und spezifische Wärme vorher bestimmt worden war, zu der Substanz rasch zugesetzt und das Gefäss wiederum verkorkt. Beim Schütteln des Gefässes verlief die Reaction in 3 bis 4 Minuten. Durch Anschlagen an den Boden des Calorimeters wurde das Gefäss zerschlagen und sein Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters vermischt.

Diese Versuche gaben für die Zersetzungswärme eines Grammes Pyrosulfurylchlorid die Zahlen:

1. Versuch	893.7 Cal.	} Mittel 896.2.
2. »	895.3 »	
3. »	896.3 »	
4. »	899.1 »	

Die Bestimmungen wurden in der Weise wiederholt, dass ich anstatt des Calorimeters einen Kolben, gefüllt mit etwa 600 g Kali-

¹⁾ Die Versuche sind im physikalischen Institut der Universität Strasburg i./E. ausgeführt worden.