

Mittheilungen.

266. P. Herrmann und B. Tollens¹⁾: Ueber einige Reactionen des Saccharins.

(Mitgetheilt in der Sitzung am 23. März von Hrn. Tollens.)

Wie von dem Einen von uns mit v. Grote²⁾, Kehler³⁾, Dieck⁴⁾, Rodewald⁵⁾, Kent⁶⁾ gefunden wurde [s. auch Bente⁷⁾], geben sämtliche bis jetzt untersuchte eigentliche Kohlenhydrate beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Lävulinsäure oder β -Acetopropionsäure, andere, wenn auch gleich zusammengesetzte und sehr ähnliche Stoffe wie Methyleniton²⁾ und auch wohl Inosit⁸⁾ lassen diese Säure jedoch nicht bei gleicher Behandlung entstehen, so dass von Kent und Tollens schon vermuthet wurde, dass die Entstehung von Lävulinsäure ein Mittel zur Erkennung der Kohlenhydratnatur von Pflanzenstoffen sein wird.

Zur Prüfung dieser Vermuthung haben wir Saccharin, jenen Körper von der Zusammensetzung der Stärke, $C_6H_{10}O_5$, jedoch anderer Constitution mit Salzsäure gekocht und die Reactionsflüssigkeit auf die Gegenwart von Lävulinsäure untersucht.

Wie schon von Peligot angegeben, ist Saccharin sehr widerstandsfähig gegen Säuren, und in der That entstand, als je 5 g Saccharin mit je 11 cc Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade in einem Kolben mit aufgesetztem Rohr erhitzt wurden, kaum Gelbfärbung und keine Huminabscheidung, wie sie bei gleicher Behandlung der eigentlichen Kohlenhydrate sich zeigt. Nach dem Abkühlen hatte sich der grösste Theil des Saccharins wieder abgeschieden, und zwar besass die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz folgendes Drehungsvermögen:

I. 2.1535 g der wiedergewonnenen bei 100° getrockneten Substanz zu 50.582 cc gelöst, geben im 400mm-Rohr des Quarzkeil-Halbschottenapparates von Schmidt & Haensch 45.8 Skalentheile Ablenkung.

¹⁾ Inaug.-Dissert. von Dr. P. Herrmann, Göttingen 1885.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181; 206, 226.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 207.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 240.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 231.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 228.

⁷⁾ Diese Berichte VIII, 416; IX, 1158.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 229.

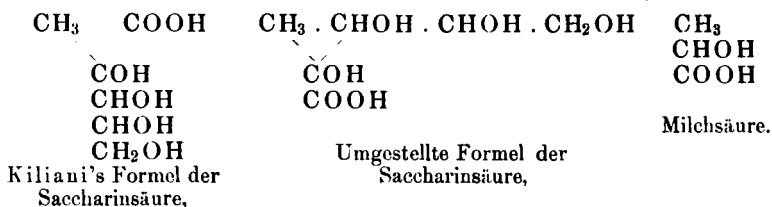
II. 1.8439 g zu 50 cc gelöst, geben 39.7 Skalenteile. Gefunden (α)_D aus I = 93.05°, aus II 93.12°. Der Schmelzpunkt war 160 bis 161° C.

Die Mutterlauge der Krystalle wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Aethers wieder mit Aether digeriert und aus dem letzteren eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes erhalten, welcher auf früher mehrfach beschriebene Weise mit Zinkoxyd behandelt, eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz lieferte, mit welcher es auf keine Weise gelang, lävulinsaures Silber zu erhalten.

Hiernach glauben wir, dass bei der Behandlung von Saccharin mit Salzsäure keine (oder höchstens minimale Spuren) Lävulinsäure entsteht.

Es ist also hierdurch bestätigt, dass Saccharin den eigentlichen Kohlenhydraten nicht zuzuzählen ist.

Bekanntlich schliesst Kiliani¹⁾ aus der Bildung von Essigsäure bei Oxydation des Saccharins und derselbe sowie Liebermann und Scheibler²⁾ aus den Producten der Behandlung von Saccharin mit Jodwasserstoff, dass das Saccharin Methyl enthält und das Lacton der Saccharinsäure ist, welche letztere sich als substituierte Gährungsmilchsäure betrachten lässt, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:



Es war nun interessant, zu versuchen, einerseits die Gegenwart des Methyls auf andere Art als bisher nachzuweisen, andererseits einen Uebergang zur Milchsäure zu suchen. Das erstere Ziel schien durch Anwendung der Lieben'schen Jodoformreaction, das zweitgenannte durch Behandlung mit Kali sich erreichen zu lassen.

Eine concentrirte Lösung von Saccharin zeigte in der That mit Jodkaliumlösung³⁾ und Natriumhydroxyd in der Wärme schneller, in der Kälte langsam den charakteristischen Geruch und Abscheidung schöner mikroskopischer Krystalle von Jodoform; man könnte also hiernach auf die Gegenwart von Methyl im Saccharin schliessen, indem die auf diese Weise Jodoform liefernden Substanzen im allgemeinen die Methylgruppe enthalten, da jedoch nach Millon und nach Lieben

¹⁾ Diese Berichte XV, 2957; Ann. Chem. Pharm. 218, 361.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1821.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

auch aus Zuckerarten¹⁾ (welche nach jetziger Annahme nicht Methyl enthalten) zuweilen kleine Mengen Jodoform entstehen, begnügt man sich besser mit dem Ausspruch, dass die Bildung von Jodoform nicht im Widerspruch zu Kiliani's Formel ist.

Zur Bildung von Milchsäure aus Saccharin erhitzen wir je 5 g Saccharin, 5 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser im Oelbade in einem Kölbchen aus böhmischem Glase, so dass zuerst das Wasser abdestillirte und mittelst eines Destillationsrohres in einer Vorlage aufgefangen wurde, und dann die Temperatur allmählig auf über 200° stieg.

Bei gegen 200° stellte sich etwas Färbung ein, bei 205° schien Gasentwicklung zu beginnen, doch erst bei 230—240° wurde die Entwicklung eines mit blasser Flamme brennenden, also wohl aus Wasserstoff bestehenden Gases erheblicher. Das bei hoher Temperatur noch destillirende Wasser schied mit kohlenurem Kalium ein nach Propylalkohol riechendes Tröpfchen ab.

Der Schmelzrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei Kohlensäure entwich, und mit Aether direct oder auch nach dem Abdestilliren der entstandenen flüchtigen Säuren im Wasserdampfstrom ausgeschüttelt. In dem Destillate haben wir uns begnügt, mit Silbernitrat Ameisensäure-Reduction nachzuweisen.

Der einige Zeit im Wasserbade erwärmte Rückstand vom Verdunsten des Aethers gab, in Wasser gelöst, mit Zinkoxyd gesättigt, verdampft und mit einer Nadelspitze mit einer Spur Zinklactates berührt, hübsche, mikroskopische Krystalle und nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle weisse Zinksalze, welche sich als Zinklactate erwiesen.

Salze von drei verschiedenen Operationen gaben folgende Zahlen:

I. 0.1890 g lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0.0336 g Wasser und hinterliessen beim Glühen mit etwas Salpetersäure 0.0512 g Zinkoxyd.

II. 0.2048 g Zinksalz gaben 0.0362 g Wasser.

III. 0.2436 g Zinksalz gaben 0.0436 g Wasser.

IV. 0.3489 g Zinksalz gaben 0.0565 g Wasser.

V. 0.2824 g bei 100° getrockneten Zinksalzes gaben 0.3127 g Kohlensäure und 0.1320 g Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. VII, 228. Wir können diese Beobachtungen bestätigen. Aus Dextrose bilden sich kleine Mengen Jodoform, wenn man längere Zeit abwechselnd mit Jod und Natron erwärmt, und besonders, wenn man vor dem Jodzusatze einige Zeit mit Natron gelinde erhitzt, und es ist hier die Bildung von Jodoform sehr leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass Dextrose mit Alkalien Milchsäure liefert, welche bekanntlich mit Jod und Natron Jodoform giebt. Saccharin bildet jedoch augenscheinlich leichter als Dextrose Jodoform.

Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn + 3 H ₂ O		I.	II.	Gefunden	
				III.	IV.
H ₂ O	18.18	17.77	17.67	17.89	16.19 pCt.
Zn	21.88	21.74	21.98	—	— »
Berechnet für (C ₃ H ₅ O ₃) ₂ Zn				Gefunden	
C	29.63			V.	
H	4.11			30.19 pCt.	
				5.19 »	

Die beste Ausbeute (bis 0.44 g umkrystallisirtes Salz aus 5 g Saccharin) ergab sich, wenn längere Zeit oder ausschliesslich auf 205—220° erhitzt wurde, dagegen sehr geringe bei höherem Erhitzen, und dies ist erklärlich, denn ein besonderer Versuch hat uns gezeigt, dass Milchsäure, auf gleiche Weise mit Kali erhitzt, bei 215—220° sich wenig zersetzt, oberhalb 220° dagegen unter Gasentwicklung besonders Oxalsäure bildet, welche Säure in den bei höchstens 215° bereiteten Saccharinschmelzen nicht nachzuweisen war.

Folglich entsteht aus Saccharin (welches aus Invertzucker mit Kalk dargestellt ist), beim Schmelzen mit Kali bei 205—220° Milchsäure, dieselbe Säure, welche sich aus Dextrose mit Kalilauge und auch mit Kalk direct ¹⁾ bildet, und hiernach muss man, ebenso wie nach den oben angeführten Constitutionsformeln, das Saccharin als intermediäres Product zwischen Dextrose und Milchsäure oder als Lacton einer Milchsäure, in welchem Wasserstoff durch die Gruppe ---CHOH---CHOH---CH₂OH substituirt ist, betrachten.

Göttingen, April 1884.

267. E. Nölting und Otto N. Witt: Ueber das flüssige Nebenprodukt des 1.2.4 Dinitrotoluols.

(Eingegangen am 30. April: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt technisch ausgeübten Darstellung des Dinitrotoluols bildet sich in einer Menge von etwa 7 pCt. der Gesamtausbeute ein flüssiges Nebenproduct, welches durch Abschleudern oder Pressen der erkalteten und krystallisirten Masse entfernt wird. Dieses Nebenproduct, welches sich in den Fabriken ansammelt und bis jetzt ohne Verwendung geblieben ist, ist vielfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen.

¹⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte IV, 346. Kiliiani, diese Berichte XV, 699. Tollens, Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1882, 705 Anmerkung.