

dioxyd 2 Stunden lang bis auf 150° erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 6 g eintrat, was der Theorie, Verlust durch frei gewordenen Chlorwasserstoff (3 Mol.), genau entspricht. Das gebildete Tri- β -naphthylphosphitdichlorid, eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, kann bis auf 310° erhitzt werden, ohne wesentlich zersetzt zu werden; erst von dieser Temperatur an kommt die vorher ruhig fließende Flüssigkeit zum Sieden, indem β -Chlor-naphthalin überdestilliert, das in der Vorlage alsbald erstarrt. Aus einem Gemisch von 40 g β -Naphthol und 20 g Phosphorpentachlorid wurden 8 g reines β -Chlor-naphthalin vom Schmp. 56° und dem Sdp. 265° erhalten.

Wie alle untersuchten Phosphitdichloride gibt auch das Tri- β -naphthylphosphitdichlorid mit Anilin ein schön krystallisierendes Derivat, nämlich das Monoanilino-di- β -naphthylphosphat, $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7)_2(\beta)$. Da das Ausgangsmaterial, das Dichlorid, im Benzol schwer löslich ist, arbeitet man in diesem Fall am besten in Chloroformlösung, indem man die Lösung des Dichlorids in trockenem Chloroform unter Umschütteln zu derjenigen des Anilins gießt. Auch hierbei scheidet sich sofort salzsaures Anilin aus. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich in der üblichen Weise das in kaltem Alkohol schwer lösliche Monoanilinderivat isolieren, das aus Alkohol in glänzenden Prismen und langen Nadeln vom Schmp. $193\text{--}195^{\circ}$ krystallisiert.

0.2299 g Sbst.: 0.058 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 0.3164 g Sbst.: 7.9 ccm N (18° , 751 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NP}$. Ber. N 3.30, P 7.30.
Gef. » 3.12, » 7.03.

Hrn. cand. chem. Mühlinghaus, mit welchem der eine von uns verschiedene der beschriebenen Versuche mit Phenol und *p*-Kresol zuerst ausgeführt hat, danken wir für seine höchst wertvolle Vorarbeit auch an dieser Stelle recht herzlich.

32. H. Kiliani: Über Saccharinsäuren.

[Aus der Mediz. Abteil. des Universitätslaboratoriums Freiburg i. Baden.]

(Eingegangen am 10. Januar 1908.)

Nef hat vor kurzem eine neue Theorie der Saccharinsäurebildung entwickelt¹⁾ und gleichzeitig einige flüchtige (und deshalb nicht kontrollierbare) Andeutungen beigefügt über experimentelle Erfolge, welche er auf diesem Gebiete schon erzielt haben will. Verschiedene dieser

¹⁾ Ann. d. Chem. **357**, 301.

Angaben stehen aber in so entschiedenem Widerspruche zu meinen Beobachtungen, daß ich gezwungen bin, über letztere schon jetzt (d. h. vor ihrem völligen Abschlusse) zu berichten.

Da auch nach der von mir aufgestellten und von Windaus erweiterten Theorie¹⁾ der Saccharinsäurebildung je ein Kohlenstoffatom durch den Bildungsprozeß selbst asymmetrischen Charakter erhält, habe ich natürlich schon längst nach den entsprechenden Raumisomeren gefahndet und gerade hierauf beziehen sich die unten erwähnten Prüfungen einzelner Produkte auf Einheitlichkeit.

Zur Untersuchung gelangten im wesentlichen Milchzucker und *d*-Glucose, als Metallhydroxyd wurde ausschließlich Calciumhydroxyd benutzt, weil dieses nach meiner feststehenden Erfahrung (an welcher Nefs Behauptung S. 303 nichts zu ändern vermag) die ergiebigsten Ausbeuten an den bisher bekannten Saccharinen liefert, und weil mir von früheren Arbeiten reichliche Mengen von Mutterlaugen zur Verfügung standen, deren Natur ich aufklären wollte. Der Verlauf der Umwandlung des Zuckermoleküls wird wohl zum Teil bedingt werden durch die jeweilige Konzentration der Hydroxylionen in der Mischung; bekanntlich ist aber der Dissoziationsgrad der einzelnen, hier in Betracht kommenden Hydroxyde ein sehr verschiedenartiger, und schon deshalb dürfte es nicht gleichgültig sein, welches Hydroxyd verwendet wird; außerdem spielen vielleicht auch noch andere Momente eine Rolle, wie z. B. die Beobachtungen von H. und A. Euler²⁾ ergeben haben, daß »Formaldehyd durch Kalk viel schneller in Formiat verwandelt wird als durch Natron oder Baryt«.

Wir brachten in allen Fällen auf je 1 Teil Zucker 9 Teile Wasser und 0.2 Teile Calciumoxyd (letzteres nach dem Ablöschen und Erkalten) bei Zimmertemperatur und ca. 4-wöchentlichem Stehenlassen der Mischung in verschlossenen Flaschen zur Anwendung. Nur beim Milchzucker entstand hierbei regelmäßig direkt eine nennenswerte Ausscheidung³⁾; die (im Bedarfsfalle filtrierten) Lösungen wurden dann durch Zusatz von kalt gesättigter Oxalsäurelösung bis zur neutralen Reaktion vom überschüssigen Calciumhydroxyd befreit und die vom Oxalat abgetrennten Calciumsalzlösungen in der unten zu beschreibenden Art verarbeitet.

¹⁾ Chem.-Ztg. **29**, 564 [1905].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2556 [1905].

³⁾ Über deren Zusammensetzung und Verarbeitung siehe Loeffler, Dissertation, Freiburg i. B. (1904), S. 11 und 12, ferner diese Berichte **38**, 2672, Anm. [1905].

I. Milchzucker¹⁾.

Hier wurde die neutralisierte Calciumsalzlösung zuerst nach der Vorschrift von Loeffler²⁾ verdampft behufs Ausscheidung des Isosaccharinats: Ausbeute sehr konstant 170—180 g pro kg Milchzucker. Die Prüfung auf Einheitlichkeit wurde durchgeführt mit der erheblichen Menge von 800 g rohem, isosaccharinsaurem Calcium, einerseits mit Rücksicht auf den in der Einleitung berührten Grund, insbesondere aber auch wegen des bis heute unaufgeklärten kristallinen Nebenproduktes $C_6H_{10}O_2$ (Schmp. 137°), welches ich seinerzeit bei der Reduktion des Isosaccharins gewonnen hatte, und welches die Möglichkeit einer Beimengung anzudeuten schien³⁾: Die aus obiger Menge Calciumsalz mittels Oxalsäure bereitete Säurelösung lieferte nach einander 4 Krystallisationen, welche ausnahmslos die Eigenschaften des bekannten Isosaccharins aufwiesen; zum Schlusse blieb ein ganz geringer Rest von Mutterlauge, welcher nicht mehr direkt krystallisierte, nach Verdünnung mit viel Wasser und Erhitzen mit Calciumcarbonat aber nochmals schwer lösliches Calciumsalz lieferte, das sich wiederum als das längst bekannte Isosaccharinat erwies. Eine irgendwie nennenswerte Beimengung war demnach nicht vorhanden.

Die möglichst vollständige Abscheidung des Calcium-Meta-Saccharinats erzielt man am besten durch direkte Sättigung der vom Isosaccharinat abgesaugten Mutterlauge mit gewöhnlichem Alkohol (25 % vom Gewichte der Mutterlauge), Impfen mit Meta-Saccharinat und längeres Aufbewahren unter Schutz vor Verdunstung bei täglich einmaligem Umschütteln oder Umrühren. Bei zufälligem 6-monatlichem Stehenlassen einer solchen Mischung (I) erhielten wir pro 1 kg Milchzucker 158 g »Mutterlauge-Krystalle⁴⁾«; hiervon blieben bei ³/₄-stündigem Erhitzen mit 5 Teilen Wasser in kochendem Wasser 40 g ungelöst; sie bestanden aus Isosaccharinat. Der in Lösung gegangene Anteil (118 g) lieferte glatt das früher charakterisierte Meta-

1) Vergl. hierüber A. Sautermeister, Dissertation, Freiburg i. B. 1907.

2) Diese Berichte **37**, 1190 [1904].

3) Diese Berichte **18**, 637 [1885]. — Die dort geäußerte Vermutung über die Konstitution der Substanz dürfte kaum richtig sein.

4) Versuche, die Dauer der Abscheidung durch fortwährendes Schütteln mit der Maschine abzukürzen, ergaben vorläufig kein günstiges Resultat; vielleicht dürfte durch andauerndes gleichmäßiges Rühren der geimpften Mischung bei konstant gehaltener, mäßig niedriger Temperatur (+ 10 bis 15°) ein besseres Resultat zu erzielen sein. — Zum Waschen der »Mutterlauge-Krystalle« benutzt man anfänglich 35-proz. Alkohol, schließlich 50-proz.

Saccharin. Von diesem kann folglich etwa viermal soviel gewonnen werden, als ich bei seiner Entdeckung auffand¹⁾.

Bei einem zweiten Versuche (3-monatliche Aufbewahrung) betrug die »Mutterlaugen-Krystalle« nur 80 g, bestanden aber ausschließlich aus Meta-Saccharinat. Von solchem Material habe ich 340 g durch Oxalsäure zersetzt; die zuletzt gewonnene vierte Lacton-Krystallisation (ihrer Menge nach unbedeutend gegenüber den drei ersten) ergab $[\alpha]_D = -45.6^\circ$, während reinstes Meta-Saccharin nach Schnelle und Tollens -46.9° hat²⁾. In dem nach obiger Vorschrift gewonnenen Produkte kann also — im Gegensatze zu der Behauptung Neffs (S. 304) — von einer »erheblichen« Menge eines anderen, β -Meta-Saccharins absolut keine Rede sein.

Beim Versuche I wurde das Filtrat der »Mutterlaugen-Krystalle« mittels Oxalsäure vom Calcium befreit, dann sofort mit Bariumcarbonat erhitzt und nach Loefflers Angaben (l. c.) direkt zur Gewinnung von Barium-Para-Saccharinat benutzt: Ausbeute 35 g pro 1 kg Milchzucker. Die Gesamt-Ausbeute an den drei Saccharinen (berechnet als Lactone $C_6H_{10}O_5$ und letztere direkt auf den verwendeten Milchzucker bezogen) betrug also 28.3 %.

Auffälligerweise krystallisierte in diesem Falle (also nach vorheriger Beseitigung des Meta-Saccharins) das Bariumsalz noch wesentlich langsamer aus als früher (l. c.) bei den Arbeiten Loefflers. Weit rascher und besser läßt sich das Para-Saccharin gewinnen, wenn man das Säuregemisch (aus dem Filtrat der »Mutterlaugen-Krystalle«) vor dem Erhitzen mit Bariumcarbonat fraktioniert: Man verdampft zum dicken Sirup und schüttelt diesen 5-mal mit absolutem Äther (Auszug I), dann 4-mal mit 1 Tl. absolutem Alkohol und 2 Tln. chlorcalciumtrocknem Äther (Auszug II), schließlich 2-mal mit einem Gemisch von gleichen Teilen dieser Extraktionsmittel (Auszug III). Eine Probe des Auszugs I, in Bariumsalz verwandelt, lieferte auch nach Impfung und längerem Stehen kein Para-Saccharinat, eine Probe von II eine minimale Menge, III dagegen, genau in gleicher Weise behandelt, reagierte auf die Impfung schon innerhalb 12 Stunden, und nach drei Tagen war das Ganze zu dickem Krystallbrei erstarrt. Zum gleichen Ergebnisse gelangten wir, als zur Bereitung von Auszug I statt des absoluten der gewöhnliche Äther verwendet und das Schütteln mit letzterem 28-mal³⁾ wiederholt wurde;

¹⁾ 30 g Salz pro 1 kg Milchzucker; diese Berichte **16**, 2629 [1883].

²⁾ Ann. d. Chem. **271**, 61.

³⁾ Im speziellen Falle sollte (für bestimmten Zweck) die Milchsäure möglichst vollständig extrahiert werden.

Sautermeister erhielt hierbei pro 1 kg Milchzucker nur 62 g Gesamt-Extrakt, aus welchem die Milchsäure als Zinksalz leicht zu beseitigen war (Sättigen der Lösung mit Aceton!); nach Fällung des gelösten Zinks durch Schwefelwasserstoff wurde die Säure ins Bariumsalz übergeführt und dessen konzentrierte Lösung genau wie oben behandelt, dabei aber keine Spur einer Krystallisation erhalten. Die Hauptmenge des Para-Saccharins steckt demnach bei obiger Extraktionsmethode in den anfänglich ungelöst bleibenden letzten Fraktionen; ich habe ferner reinstes, krystallisiertes Para-Saccharin mit gewöhnlichem Äther im verschlossenen Kolben geschüttelt, ohne dasselbe in Lösung bringen zu können. Diese beiden Beobachtungen stehen wieder in völligem Widerspruche zu der Angabe Nefs (S. 310), wonach sich »die Para-Saccharine sogar in kaltem Äther beim Umschütteln in erheblicher Menge auflösen«, so daß sich die Frage aufdrängt: Sollte nicht das Produkt, welches Nef als Para-Saccharin bezeichnet, ein ganz anderes Material sein, als das unsrige?

Dabei ist noch zu beachten, daß obige Bariumsalz-Probe auf Para-Saccharinat eine recht empfindliche ist: 13 g Auszug III + viel Wasser + BaCO_3 6 Stunden¹⁾ in kochendem Wasser erhitzt, verdampft auf 30 g, mit Alkohol gesättigt und mit para-saccharinsaurem Barium geimpft, ergaben in 3 Tagen dicken Krystallbrei; die abgeseugten, mit 30- und 50-proz. Alkohol gewaschenen Krystalle wogen aber lufttrocken doch nur 2.025 g, woraus folgt, daß Auszug III nur 8.9 % Para-Saccharin (neben kleinem Rest von Meta-Saccharin) enthielt. Das gleiche Verfahren, angewendet auf die gerade vorhandene Hauptmenge (2900 g) von ursprünglichem Säuresirup, führte zum gleichen Endresultat. In Säuremischungen, welche auch nur ca. 5 % Para-Saccharin enthalten, ist letzteres mittels der Bariumsalz-Methode offenbar leicht und sicher nachzuweisen. Nun hat Naegell (unter meiner Kontrolle) diese Methode benutzt²⁾, um festzustellen, ob man für die Darstellung des Meta- und Para-Saccharins von vornherein Bariumhydroxyd statt Calciumhydroxyd auf den Zucker einwirken lassen könne; er hat aber trotz Impfung ein völlig negatives Resultat erhalten. Demnach kann es sich, falls Nef wirklich mittels Barythydrat unser Para-Saccharin erhalten haben sollte, nur um minimale Mengen desselben handeln, oder Nef hat unter anderen Bedingungen gearbeitet.

¹⁾ Zur vollständigen Sättigung dieser Säuren mit Metall ist durchweg lange dauerndes Erhitzen in kochendem Wasser nötig. Direktes Kochen läßt sich kaum anwenden, weil einzelne der Säurefraktionen auffallend stark schäumen.

²⁾ Dissert., Freiburg i. B. 1902, S. 22; diese Berichte **35**, 3530 Anm. [1902].

Oben wurde die Gesamtausbeute an den drei Saccharinen zu 28.3% vom Gewicht des Milchzuckers festgestellt; unter Hinzurechnung der von Loeffler¹⁾ ermittelten Prozentzahlen für Milchsäure (2.97%) und Oxalsäure (0.36%) gelangt man zu dem Schluß, daß ungefähr $\frac{1}{3}$ der Zersetzungsprodukte des Milchzuckers endgültig aufgeklärt ist, wobei in den Schlußmutterlaugen immerhin noch einige wenige Prozent jener drei Saccharine stecken dürften. Was ist nun der verbleibende Rest (der Prozentzahl nach die Hauptmenge) der Produkte? Gemäß der Theorie von Nef sollten sie in der Hauptsache ein Gemenge von Raumisomeren der von mir untersuchten Saccharinsäuren sein, sämtliche entstanden nach dem Leitmotiv: »Benzilsäureumlagerung«. Ersteres trifft aber sicher nicht zu, und dies muß gefolgert werden aus dem Verhalten jener Restprodukte zu Salzsäure (und Schwefelsäure): Reines Saccharin²⁾ und ebenso Meta-, Iso- und Para-Saccharin kann man mit konzentrierter Salzsäure kochen ohne jegliche Veränderung; bei den beiden zuerst genannten braucht man die gekochte salzsaure Lösung nur auf dem Wasserbad zu verdampfen, um das Ausgangsmaterial sofort wieder in derben Krystallkrusten zu gewinnen; bei Iso- und Para-Saccharin ist (wegen ihrer großen Löslichkeit) vorherige Beseitigung der Salzsäure (mittels Silberoxyd) nötig; speziell das Iso-Saccharin habe ich außerdem vor vielen Jahren mit 6 Tln. 5-prozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr 8 Stunden auf 100°, dann 6 Stunden auf 110° und noch 1 Stunde auf 130°-erhitzt; die völlig farblose Lösung lieferte nach Beseitigung der Schwefelsäure glatt das Iso-Saccharin zurück. In schroffem Gegensatz hierzu steht die leichte Zersetzbarkeit der oben erwähnten (vom Calcium befreiten) »Restprodukte«. Sämtliche bei der Fraktionierung gewonnenen Auszüge (I bis einschl. III), sowie der Rückstand (IV) färben sich schon beim Auflösen in konzentrierter Salzsäure tief dunkel, und beim Erhitzen im Wasserbad beginnt alsbald voluminöse Humin-Ausscheidung, welche nach 6—10-stündigem Erhitzen noch nicht beendet ist. Beim Rückstand (IV) kann dies wohl dadurch bedingt sein, daß derselbe noch unveränderten (oder im Sinne Lobry de Bruyns »umgelagerten«) Zucker enthält; bei den Auszügen I bis einschl. III aber kaum, weil Zucker (mit 5 oder 6 Kohlenstoffen) in eine Mischung, welche absoluten Äther enthält, höchstens spurenweise übergehen. Diese Auszüge reduzieren zwar alkalische Kupferlösung; ihr Reduktionsvermögen (ber. auf $C_6H_{12}O_6$ oder auch $C_3H_6O_3$) erwies

¹⁾ Dissertation, Freiburg i. B. 1904, S. 12.

²⁾ Vergl. auch Péligot, sowie Herrmann und Tollens, diese Berichte **18**, 1333 [1885].

sich aber mehrmals¹⁾ als so niedrig, daß die erwähnte massenhafte Humin-Abscheidung damit schlecht in Einklang zu bringen ist, und die von Nef als Zwischenprodukte angenommenen Osonen dürften wohl noch kräftiger reduzierend wirken²⁾. Jedenfalls machen die fraglichen, noch rätselhaften, offenbar höchst labilen Stoffe einen sehr erheblichen Anteil der »Restprodukte« aus, und sie erschweren besonders die Aufklärung der nebenbei noch vorhandenen saccharinartigen Substanzen; denn jene Stoffe sind offenbar selbst amorph, sie bilden vielleicht an sich schon ein kompliziertes Gemenge, und infolge ihrer Labilität dürften sie auch bei den zur Abscheidung der bekannten Saccharine nötigen Operationen (Eindampfen, langes Erhitzen mit Metallcarbonat) nicht unverändert bleiben, wodurch die Zahl der vorhandenen Gemengteile weiter vermehrt und deren Absonderung erschwert wird. Ich habe deshalb u. a. versucht, jene labilen Stoffe direkt zu beseitigen durch lange dauerndes Erhitzen des Säuregemisches mit konzentrierter Salzsäure; ich habe ferner hydrolytische Versuche mit verdünnter Salzsäure angestellt, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Eine überraschende Erfahrung wurde auch gemacht bei dem Versuch, die vermuteten neuen Saccharinsäuren als Chinin- und Brucinsalze abzuscheiden: Die heiß bereiteten und sorgfältigst von überschüssigem Alkaloid befreiten entsprechenden Salzlösungen jener »Restsäuren« scheiden beim Eindampfen wieder freies Alkaloid ab; eine solche Neigung zur Dissoziation haben wir aber bei den von uns untersuchten Chininsalzen der genau charakterisierten vier Saccharinsäuren nicht beobachtet. Auch mit Phenylhydraziden und mit Acetylierung³⁾ ist wenig zu erreichen. Genau die gleichen Erfahrungen machte ich aber auch bezüglich der »Restprodukte« aus *d*-Glucose (nach Beseitigung von Pélignons Saccharin), und deshalb stehe ich der Angabe Nefs (S. 310), daß er »aus *d*-Glucose acht von den zehn möglichen Saccharinsäuren« und »aus *d*-Galactose bis jetzt sechs Isomere« gewonnen habe, sehr skeptisch gegenüber, soweit

¹⁾ Vergl. z. B. Fr. Koehler, Dissertation, Freiburg i. B. 1903 (S. 22) u. O. Mayer, Dissertation 1903 (S. 24).

²⁾ Die Gegenwart von Osonen dürfte übrigens verhältnismäßig am leichtesten experimentell festzustellen sein; Versuche hierüber befinden sich im Gang.

³⁾ Nach dem Erscheinen von Nefs Abhandlung wurde der oben erwähnte Ätherauszug I genau nach Nef acetyliert und die erkaltete Mischung mit 5 Thn. Wasser von Zimmertemperatur übergossen: Das im ersten Moment ausgeschiedene Öl war nach wenigen Minuten unter Erwärmung verschwunden.

deren gleichzeitige Entstehung und ihre Abscheidung aus Zuckerkalkmischungen (nach meiner Vorschrift bereitet) in Frage kommt¹⁾.

II. *d*-Glucose.

Nef behauptet (S. 306) fälschlich, ich hätte Iso-Saccharin aus Invertzucker gewonnen; in meiner von ihm zitierten Notiz²⁾ steht ausdrücklich »Traubenzucker«. Aus letzterem war früher neben wenig Milchzucker nur Péligots Saccharin erhalten worden, welches als solches zur Abscheidung gelangt. Bei Wiederaufnahme der Untersuchung leitete mich der Gedanke, daß unter den sicher zahlreichen Calciumsalzen der Reaktionsmischung doch mindestens eines direkt zur Krystallisation zu bringen sein müßte. Fraktionierte Fällung der neutralisierten Lösung mittels Alkohol und Krystallisationsversuche mit den Einzelfractionen führten in kürzester Frist (im Jahre 1905) zu dem gewünschten Resultat. Die krystallinischen Ausscheidungen erwiesen sich überdies (nach Abtrennung der Mutterlauge) als schwer löslich in Wasser, so daß sofort das Vorliegen von Iso-Saccharinat vermutet wurde, was auch die weiteren Versuche bestätigten: Das entsprechende Lacton, soweit es überhaupt krystallisierte, zeigte Krystallform, Löslichkeit, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen des bekannten Iso-Saccharins; aber ein erheblicher Prozentsatz des Lacton-Sirups war bisher nicht zum Krystallisieren zu bringen. Das Calciumsalz, welches letzterem Anteile entspricht, ist in heißem Wasser beträchtlich löslich, scheidet sich aber aus seiner Lösung, auch wenn man dieselbe mit Alkohol sättigt, nur sehr langsam wieder ab, kann also nach all' dem auch nicht Meta-Saccharinat sein. Größere Mengen dieses neuen Calcium-Saccharinats kann man gewinnen durch Fraktionierung des von Péligots Saccharin befreiten Säuresirups mittels Äther-Alkohol wie beim Milchzucker, Überführung des Auszuges II in das Calciumsalz und Krystallisation des letzteren aus alkoholgesättigter Lösung. Mit der Untersuchung solchen Materials sind wir beschäftigt.

Die Ausbeute von Iso-Saccharin aus *d*-Glucose ist immer eine minimale; nach der Literaturübersicht bei von Lippmann³⁾ bleibt es aber immer noch eine Streitfrage, ob nicht der käufliche (wohl durchweg aus Stärke mittels Mineralsäure hergestellte) »reinst« Traubenzucker etwas Maltose enthält, so daß die Möglichkeit be-

¹⁾ Betreffs Meta-Saccharin verteilen sich wohl meine Publikationen auf einen langen Zeitraum; ihre experimentellen Grundlagen beanspruchten aber jeweils recht wenig Zeit. Dies gegenüber Nef, S. 303.

²⁾ Diese Berichte **38**, 2668, Anm. [1905]. ³⁾ Zuckerarten, S. 1461.

steht, die gefundene kleine Menge von Iso-Saccharin könne von solcher Beimengung herkommen.

Anhang. Außer den oben erörterten Fällen geben noch andere Teile von Nefs Abhandlung Anlaß zur Kritik: 1. Wäre Nefs Theorie richtig, so müßte nach S. 306 der Fruchtzucker das beste Material für die Gewinnung von Iso-Saccharin sein; dies widerspricht aller bisherigen Erfahrung, soll aber sofort experimentell geprüft werden.

2. Der von mir vielfach beobachteten Bildung von Glykolsäure aus Hexosen und verwandten Substanzen soll nach Nef (S. 293) immer die Entstehung von Glyoxal vorausgehen, und letzteres »geht nur dann durch eine Benzilsäure-Umlagerung in Glykolsäure über, wenn eine ungenügende Menge Silberoxyd zugegen ist«. Ich halte die einschlägige Beweisführung Nefs für unzutreffend, weil er unter völlig anderen Bedingungen (Zusatz von Barythydrat!) arbeitete als ich. Bekanntlich wurde die Oxydation mittels Silberoxyd von mir vielfach benutzt, um festzustellen, ob in den Zuckerarten und ihren Derivaten $\text{CH}_2\text{.OH-}$ oder $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppen oder beide zugleich vorhanden sind, insofern teils Glykolsäure, teils Essigsäure als Oxydationsprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Schlüsse, welche ich aus dem jeweiligen Befund gezogen habe, fanden in jedem einzelnen Falle durch die weitere Erforschung der betr. Substanzen (Saccharine, Digitoxose, Digitalose) ausnahmslos volle Bestätigung, so daß ich absolut nicht einsehen kann, weshalb für einen Vorgang, der in einfachster Weise als oxydativer Abbau aufgefaßt werden kann, eine komplizierte Erklärung (wieder mit Benzilsäure-Umlagerung) gesucht werden soll. Als Beispiel für meine Art, das nötige Silbernitrat zu berechnen, mag folgende Originalnotiz aus der Bearbeitung von Pélégots Saccharin dienen: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ soll werden $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$; folglich wegzuoxydieren $\text{C}_2 + \text{H}_2$, entsprechend 5 At. O oder 10 Mol. AgNO_3 ; verwendet¹⁾ 9.3 Mol. Nitrat und in den späteren ähnlichen Fällen meist 9.5 Mol., durchweg mit einwandfreiem Resultate betr. Glykolsäure- oder Essigsäurebildung. Wie soll übrigens die Essigsäure in den Rahmen von Nefs Theorie eingepaßt werden?

3. Endlich kann man auch schwere Bedenken gegen Nefs experimentelle Angaben nicht unterdrücken, wenn man seine erste Abhandlung²⁾ in Bezug auf Einzelheiten vergleicht mit dem Inhalte der zweiten. In jener wird z. B. S. 323 und 326—328 mit voller Bestimmtheit unter Beifügung von Analysen angegeben, daß Dextrose

¹⁾ Diese Berichte 15, 701 [1882]. ²⁾ Ann. d. Chem. 335.

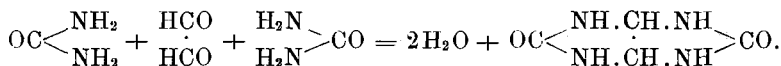
und Lävulose mit Ätzalkali »Erythritsäure d. h. normale Trioxybuttersäure« liefere; in der zweiten Abhandlung¹⁾ steht aber: »Ich nahm vorläufig an (l. c.), daß in allen Fällen . . . Erythritsäure vorliege; weitere Versuche zeigten jedoch, daß überhaupt keine Spur von 1.2.3-Trioxybuttersäure gebildet wird.« Dabei war in der 1. Abhandlung S. 328 der »erythritsaure Kalk« ausdrücklich als »krystallisiert« beschrieben worden!

33. Heinrich Biltz:

Über die Einwirkung der Methyl-harnstoffe auf Benzil.

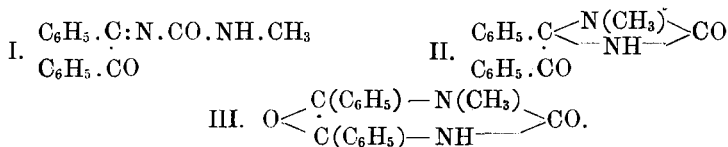
(Eingegangen am 19. Dezember 1907.)

Orthodiketone gehen mit zwei Molekeln Harnstoff nach folgendem Schema Kondensation ein:



Solche »Acetylendiureine«²⁾ sind aus Glyoxal, Diacetyl, Dioxobernsteinsäureester, Benzil und Dibrombenzil erhalten worden. Auch aus Monomethylharnstoff und symmetrischem Dimethylharnstoff wurden entsprechend substituierte Acetylendiureine mit Glyoxal und aus ersterem mit Diacetyl gewonnen.

Hiernach schien es, als ob eine Reaktion von allgemeiner Gültigkeit vorläge. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß dem nicht so ist. Benzil geht nämlich nur mit einer Molekel Monomethylharnstoff unter Abspaltung einer Molekel Wasser Kondensation ein. Für das Kondensationsprodukt kamen folgende Formeln in Betracht:



Formel I scheidet aus, weil unsymmetrischer Dimethylharnstoff mit Benzil in entsprechender Weise reagieren müßte, was nicht der Fall ist. Auch wäre, wenn Formel I richtig ist, ein analoger Stoff aus symmetrischem Dimethylharnstoff und Benzil nicht möglich, während die Erfahrung lehrt, daß er in der Tat entsteht. Auch For-

¹⁾ Ann. d. Chem. **357**, 215.

²⁾ Vergl. H. Biltz, diese Berichte **40**, 4806 [1907].