

Im Anschluß an die oben mitgeteilten Ergebnisse sei an die erfolglosen Bemühungen von Heintz¹⁾ erinnert, durch Anlagerung von Jodäthyl an Triacetonamin zu der entsprechenden Äthylbase zu gelangen. Wir selbst haben mit Jodmethyl ähnliche Erfahrungen zu verzeichnen, indem dasselbe erst nach vielen Wochen bei Zimmertemperatur in ätherischer Lösung auf Triacetonamin einwirkt, und zwar in der Weise, daß es die Base zum allergrößten Teile unter Herausnahme des Stickstoffatoms zerstört.

Sollten auch diese Erscheinungen mit der reaktionshemmenden Wirkung der Methylgruppen im Zusammenhange stehen, so würde daraus und aus unseren übrigen Beobachtungen folgen, daß dieselbe gegenüber sämtlichen, der Reaktion zugänglichen Punkten des Triacetonaminringes sich geltend machen kann.

81. H. Kiliari: Über Saccharinsäuren.

[Aus der Medizin. Abteil. des Univers.-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Nach Nefs Theorie der Saccharinsäurebildung müßte der Fruchtzucker ein besonders günstiges Material für die Gewinnung von Isosaccharin sein²⁾. Der Versuch hat — in Übereinstimmung mit allen früheren Erfahrungen — das Gegenteil bewiesen, immerhin aber als neues Resultat ergeben, daß auch aus Fruchtzucker eine kleine Menge von Isosaccharin entsteht; demgemäß dürfte das gleiche Produkt aus *d*-Glucose doch wahrscheinlich direkt aus letzterer und nicht, wie früher vermutet, aus beigemengter Maltose³⁾ stammen.

72 g kristallisierte Lävulose (Fabrik Kahlbaum; Drehungsvermögen richtig) + 9 Teile Wasser + 0.2 Teile CaO gaben zunächst eine feinkristallinische Ausscheidung von Lävulosekalk; diese war nach 3 $\frac{1}{2}$ Tagen völlig verschwunden. Nach 14-tägigem Stehenlassen wurde die rote Lösung mittels Oxalsäure genau neutralisiert, filtriert und zum Sirup verdampft. Hierbei schied sich keine Spur der charakteristischen Nadeln von Calcium-Isosaccharinat aus. Alsdann wurde sämtliches Calcium durch Oxalsäure ausgefällt, die filtrierte Säurelösung wieder zum Sirup verdampft und das im Verlaufe von

¹⁾ Ann. d. Chem. **201**, 90 [1880] ²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 158 [1908].

³⁾ Nach v. Raumer, Ztschr. f. Nahrungsm. **9**, 705, sowie König und Hörmann, ebenda **13**, 113, kann übrigens der Stärkezucker auch erhebliche Mengen Maltose enthalten. Diesen Hinweis verdanke ich einer gütigen Mitteilung von Lippmanns.

24 Stunden auskrystallisierte Péligotsche Saccharin (ca. 4 g) abge-
nutschet. Die sirupöse Mutterlauge gab an Äther nur sehr wenig Sub-
stanz ab; sie wurde sodann auf 500 g verdünnt und halbiert. Die
eine Hälfte, nach der l. c. beschriebenen Methode ins Bariumsalz
verwandelt und geimpft mit Parasaccharinat, lieferte innerhalb 5 Tagen
keine Krystallisation: Meta- und Parasaccharin können folglich
höchstens in verschwindend geringer Menge vorhanden sein. Die
zweite Hälfte verwandelte ich in Chininsalze durch dreistündiges
Erhitzen mit überschüssigem Chinin anhydric. in kochendem Wasser.
Nach Verdampfung der Chininsalzlösung auf 120 g entstand über Nacht
eine schwache Krystallisation I (lufttrocken 1.5 g), die Mutterlauge
ergab nach weiterer Konzentration eine Krystallisation II (3 g) und
die hiervon abgesaugte, schon fast sirupdicke Lösung in weiteren 24
Stunden nichts mehr. Die Krystalle I lösten sich in 30 Teilen Wasser
erst beim Kochen auf; ihre Lösung, mit Blutkohle entfärbt und etwas
konzentriert, ergab rasch Warzen vom Aussehen des isosaccharin-
sauren Chinins und vom entsprechenden Schmp. 192°, das (in be-
kannter Weise) hieraus isolierte Lacton krystallisierte erst aus dickem
Sirup und seine wäßrige Lösung war stark rechtsdrehend, verhielt sich
also genau wie Isosaccharin. — Die Krystalle II, in gleicher Weise
gereinigt, erwiesen sich als Gemeuge. Aus ihnen gewann ich
Krystalle IIa (0.78 g), teils vom Habitus des Isosaccharinats
(weiße Warzen), größtenteils aber bestehend aus wesentlich derberen,
farblosen Warzen; diese letzteren bestanden aus Chinin-Sulfat,
welches in den verwendeten 60 g Chinin anhydric. gesteckt hatte; eine
weitere Krystallisation IIb bildete sich erst in der sehr stark
konzentrierten Mutterlauge von IIa; sie kann deshalb nicht mehr Iso-
saccharinat sein, und dürfte vielmehr einem kleinen Reste von Péli-
gots Saccharin entstammen.

Demnach wurden gewonnen aus 36 g Lävulose nur $\left(1.5 + \frac{0.78}{2}\right)$
= 1.89 g isosaccharinsaures Chinin, entsprechend 0.63 g Isosaccharin
oder 1.75%; dies dürfte ungefähr ebenso viel sein, wie aus *d*-Glucose,
während Milchzucker unter gleichen Bedingungen ganz konstant ca.
15% Ausbeute an Isosaccharin liefert. Dieser Befund stimmt also
sehr schlecht zu Nefs Theorie.