

567. H. Kiliani: Über die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Milchzucker.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1909.)

Die Zersetzung des Milchzuckers durch Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur ergibt als bestimmt charakterisierte Produkte (neben wenig Milchsäure) nur die mit den Namen Iso-, Meta- und Para-Saccharin bezeichneten Verbindungen, deren Gewinnung überdies nach den bis jetzt gegebenen Vorschriften einen übermäßig langen Zeitraum (3—4 Monate) beansprucht. Da ferner meine Bemühungen, die »Rest-Stoffe« aufzuklären, auch bei Benutzung der Oxydations-Methode¹⁾ nur von mäßigem Erfolge begleitet waren²⁾, habe ich als Abschluß der einschlägigen Arbeiten noch einen Versuch ausgeführt, welcher lehrt, daß für die Darstellung der genannten Saccharinsäuren das früher benutzte mehrwöchentliche Stehenlassen der Milchzucker-Kalk-Mischungen bei Zimmertemperatur ganz überflüssig ist, daß man vielmehr ohne wesentlichen Nachteil betr. Ausbeute die Reaktion durch Erhitzen beschleunigen kann, und einige weitere Abänderungen des Verfahrens gestatten, die gesamte Arbeit für die Gewinnung der drei Saccharine in ca. 14 Tagen zu erledigen.

Eine Lösung von 1 Teil Milchzucker in 9 Teilen Wasser wird mit 0.2 Teilen Calciumoxyd (nach dem Ablöschen und Erkalten) versetzt und in verschlossener Flasche während zweier Tage häufig umgeschüttelt, wobei sich der Kalk (bis auf etwaige Beimengungen) völlig löst; nach weiteren 24 Stunden gießt man die klare Lösung in einen Kolben, hängt diesen bis zum Rande seines Inhaltes in Wasser, bringt letzteres möglichst rasch zum Kochen und erhitzt so 10 Stunden lang. Hierbei entsteht ein voluminöser, dunkler Niederschlag (aus 1 kg Milchzucker ca. 45 g, reich an Calciumcarbonat, außerdem schmierige Substanzen enthaltend, nur zweifelhafte Oxalsäure-Reaktion gebend); das abgesaugte dunkelrote Filtrat wird ohne Rücksicht auf die noch alkalische Reaktion direkt verdampft bis auf 3 Teile (bezogen auf den Milchzucker) wobei in reichlicher Menge relativ derb krystallisiertes Calcium-Isosaccharinat abgeschieden wird: 1 kg Milchzucker lieferten 213 g, wovon 199 g Iso-saccharinat³⁾, der Rest Calciumcarbonat waren; das in bekannter Weise

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2650 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 2603 [1909].

³⁾ Meine frühere Angabe (diese Berichte **18**, 631 [1885]), daß man beim Erhitzen eine »beträchtlich geringere« Ausbeute erhalte, beruht demnach auf einem Beobachtungsfehler, wahrscheinlich veranlaßt durch den damals verwendeten allzugroßen Überschuß an Kalk, welcher beim direkten Kochen viel Isosaccharinat mit niedergerissen haben wird. — Cuisinier (Monit. scient. [3] **12**, 520 [1882] hatte »bei 20⁰ stehen gelassen, bis das Drehungsvermögen nicht mehr abnahm.«

daraus gewonnene Isosaccharin ergab $[\alpha]_D = +62.3^0$ und Schmp. 92^0 . Die Mutterlauge von Calciumisosaccharinat zersetzt man quantitativ durch Oxalsäure: die Säurelösung wird zum dicken Sirup verdampft¹⁾, letzterer mit dem vierfachen Volumen einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 4 Teilen chlorealciumtrocknem Äther einmal extrahiert (wobei neben ziemlich viel Milchsäure eine größere Menge von anderen, vorläufig sirupösen Substanzen beseitigt wird) und nun der ungelöst bleibende Anteil des Sirups in wäßriger Lösung (ca. 1:10) durch 2-stündiges Kochen (geräumiger Kolben!) mit Bariumcarbonat ins Bariumsalz verwandelt; diese Bariumsalzlösung verdampft man bis zum Gewichte des verarbeiteten Milchzuckers, sättigt sie im Becherglase²⁾ mit Alkohol, impft mit Barium-Meta- oder Parasaccharinat³⁾ und läßt unter Schutz vor Verdunstung stehen. Bei meinem Versuche (Verarbeitung von 1 kg Milchzucker) schied sich schon innerhalb 4 Tagen 141 g Bariumsalz ab, entsprechend 80.5 g $C_6H_{10}O_5$, also 8% vom Milchzucker, während Sautermeister⁴⁾ nach der früheren langwierigen Methode 10.8% Meta- und Parasaccharin gewonnen hatte; vielleicht wird auch beim neuen Verfahren durch etwas längeres Zuwarten betr. Bariumsalz-Krystallisation die Ausbeute noch verstärkt. Daß das von mir bereitete Bariumsalz wieder aus dem früher charakterisierten Gemenge bestand, wurde auf folgendem Wege bewiesen: Quantitative Zersetzung durch Schwefelsäure, Verdampfen der Säurelösung zum Sirup, Auskrystallisieren des Metasaccharins (befördert durch Eiskühlung; das einmal umkrystallisierte Produkt ergab Schmp. 142^0 und $[\alpha]_D = -46^0$) und vorschriftsmäßige Überführung der dick sirupösen Mutterlauge ins Brucinsalz⁵⁾, welches sich in Bezug auf Aussehen, Schmelzpunkt (unter Blasenbildung) und mangelnde Gewichtsabnahme im Vakuum unzweideutig als Parasaccharinat erwies.

Durch diese neue Methode sind die bezeichneten Saccharinsäuren leicht zugängliche Substanzen geworden; da ferner ihre Konstitution endgültig aufgeklärt ist, erscheint es jetzt angezeigt, die fremdem Gebiet entlehnten Bezeichnungen »Iso-, Meta- und Para«-Saccharinsäure durch richtigere Namen zu ersetzen:

Isosaccharinsäure = α -Methylol-, α , γ , δ -triolpentansäure.

Metasaccharinsäure = α , γ , δ , ϵ -Tetrolhexansäure.

Parasaccharinsäure = α -Äthyl(ω -ol)- α , β , γ -triolbutansäure.

Peligots Saccharinsäure = α -Methyl-tetrolpentansäure.

1) Hierbei entweicht eine erhebliche Menge von Ameisensäure, in besonderer Probe identifiziert als Bleisalz.

2) Vergl. diese Berichte **37**, 1197 [1904].

3) Solches kann man sich leicht verschaffen: Von dem im Alkohol-Äther 1:4 ungelöst gebliebenen Säuresirup wird eine größere Probe (ca. 50 g) mit absolutem Alkohol-Äther 1:1 ausgeschüttelt; der Extrakt ist relativ reich an Metasaccharin (so daß es in 24 Stunden direkt auskrystallisiert) und liefert ohne Schwierigkeit das gewünschte Bariumsalz.

4) Dissertation Freiburg i. B. 1907, S. 9.

5) Diese Berichte **42**, 2609 [1909]. — Vergl. auch *ibid.* **37**, 1198 [1904].