dieses auch ganz gut, wenn die mit Wasser zu behandelnde Masse erst geschmolzen worden ist.

Es ist mehr als wahrscheinlich, dafs die krystallisirende, bei 155° geschmolzene Säure, welche ich aus den Oxydationsproducten der Oelsäure abgeschieden und in meiner früheren Mittheilung nur mit X bezeichnet habe, in der That Nichts Anderes ist, als ein Verwandlungsproduct, entstanden bei der Sublimation der bernsteinsäurehaltenden Oxydationsproducte.

Sollte sich diese Vermuthung bestätigen, so wäre als allgemeines Resultat meiner bisherigen Untersuchungen über die festen Oxydationsproducte der Fette hervorzuheben, dafs dieselben gar nicht so zahlreich sind, wie man bisher angenommen hat, sondern im Allgemeinen vielleicht nur aus drei krystallisirenden Säuren : nämlich der Bernsteinsäure, der Korksäure und der Azelaïnsäure oder einer ihr entsprechenden, und wahrscheinlich einer nicht krystallisirenden Säure bestehen. Die Fortsetzung meiner Versuche, welche die Oxydationsproducte der verschiedenen Fette theils zu isoliren bezwecken, theils zu einer genaueren Kenntnifs der bis jetzt unbekannt gebliebenen führen sollen, wird, wie ich hoffe, auch darlegen, in wie fern dieses Resultat mit der Wirklichkeit übereinstimmt, oder nicht.

Helsingfors, den 15. Juli 1861.

---

## Bildung einer zuckerartigen Substanz durch Synthese; von *A. Butlerow* *).

Das Dioxymethylen $C_2H_4O_2$, welches ich durch Behandlung des Jodmethylens mit oxalsaurem Silber erhalten habe,

*) Compt. rend. LIII, 145.

löst sich, namentlich beim Erwärmen, leicht in verdünnter Kali- oder Natronlösung oder Baryt- oder Kalkwasser, und erleidet bei Einwirkung dieser Basen bald eine vollständige Umwandlung. Läfst man das Dioxymethylen mit Kalkwasser kochen, so färbt sich die vorher farblose Lösung bald gelb und zuletzt braungelb; zugleich verschwindet der characteristische Geruch des Dioxymethylens vollständig und es tritt der nach gebranntem Zucker auf. Kein Gas wird hierbei entwickelt.

Setzt man der siedenden Flüssigkeit nach und nach Kalkwasser hinzu und hält in dem Augenblick ein, wo die Färbung auftritt, so bekommt man eine neutrale Flüssigkeit, welche durch das Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt wird. Die so erhaltene Lösung giebt, wenn man sie nach dem Concentriren im Wasserbad im leeren Raum vollständig eindunsten läfst, eine gelbliche syrupartige Substanz, welcher Krystalle eines Kalksalzes beigemengt sind. Bei Behandlung dieses Rückstandes mit wasserfreiem Alkohol löst sich die unkrystallisirbare Substanz auf, während das Kalksalz als weifses krystallinisches Pulver zurückbleibt.

Dieses Salz ist ameisensaurer Kalk; die unkrystallisirbare Substanz ist ein zuckerartiger Körper, welchen ich als *Methylenitan* bezeichne, weil er einige Aehnlichkeit mit dem Mannitan hat, das aus dem Mannit durch Austreten von 1 Mol. Wasser entsteht.

Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung im leeren Raum erhaltene Methylenitan ist eine unkrystallisirbare, zuckerartig und an Süfsholzsaft erinnernd schmeckende, schwach nach Caramel riechende Substanz. Bei dem Verbrennen auf Platinblech verhält es sich wie ein zuckerartiger Körper. Es hinterläfst beim Verbrennen eine geringe Menge aus Kalk bestehender Asche, welche Verunreinigung ich niemals vollständig beseitigen konnte. Bei dem Erhitzen mit Jodphosphor

giebt es nicht mehr einfach Jodmethylen, sondern es hat, ähnlich wie bei dem Mannit, eine complicirte Einwirkung statt.

Die wässerige Lösung besitzt eine schwach saure Reaction; sie reducirt schon in der Kälte das Kupferoxyd in weinsäurehaltiger alkalischer Lösung; in der Wärme geht diese Reduction sehr energisch und fast augenblicklich vor sich. Nach allen diesen Eigenschaften findet eine merkwürdige Aehnlichkeit zwischen diesem neuen Körper und den zuckerartigen Substanzen statt. Aber ich habe festgestellt, dafs der erstere kein Rotationsvermögen besitzt, ebenso wie der neuerdings von Gorup-Besanez untersuchte Zucker aus Mannit (Mannitose).

Die Lösung der neuen zuckerartigen Substanz scheint mit etwas Bierhefe versetzt nicht in Gährung zu kommen; doch kann ich mich hierüber noch nicht definitiv aussprechen.

Das beste Mittel, um über die wahre Natur dieser Substanz Aufschlufs zu erhalten, schien mir der Versuch zu sein, sie mit einer organischen Säure zu verbinden. Ich habe sie mehrere Stunden lang mit überschüssiger Buttersäure auf 100° erhitzt, und eine Buttersäureverbindung erhalten, welche ich nach dem von Berthelot angegebenen allgemeinen Verfahren isolirt habe. Diese Verbindung ist eine ölartige Substanz, dickflüssig bei gewöhnlicher Temperatur, dünnflüssiger in der Wärme, fast unlöslich in Wasser, an Käse erinnernd riechend, von bitterem Geschmack. In einem Luftstrome über 150° erhitzt verflüchtigt sie sich theilweise unter Bildung farbloser Tröpfchen; aber sie läfst sich unter gewöhnlichem Druck nicht destilliren. Durch Verseifung mit Barytwasser erhielt ich buttersauren Baryt.

Wie ich bereits angegeben habe, konnte ich das Methylenitan nicht frei von unorganischen Substanzen erhalten. Wahrscheinlich hielt es etwas ameisensauren Kalk zurück. Unter dieser Annahme und entsprechender Berücksichtigung der

kleinen Menge ameisensauren Kalks, welche die von mir analysirten Proben Methylenitan enthalten konnten, ist die für diesen Körper gefundene procentische Zusammensetzung :

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,86 | 41,23 |
| Wasserstoff | 7,39 | 6,95 |
| Sauerstoff | 48,75 | 51,82. |

Diese Analysen stimmen nicht ganz gut überein und lassen die Formel des neuen Körpers noch etwas zweifelhaft. Doch geht aus ihnen hervor, dafs der Kohlenstoff und der Wasserstoff sich darin im Verhältnifs $\mathrm{C}_n : \mathrm{H}_{2n}$ vorfinden und dafs die Menge des Sauerstoffs etwas kleiner ist als $\mathrm{O}_n$. Die wahrscheinlichste Formel des Methylenitans ist somit $\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n}\mathrm{O}_{n-1}$. Ich nehme vorläufig die Formel $\mathrm{C}_7\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_6$ an und erkläre die Umwandlung, welche das Dioxymethylen bei der Einwirkung von Alkalien erleidet, durch die Gleichung :

$$\underset{\text{Dioxymethylen}}{4\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4\mathrm{O}_2} = \underset{\text{Methylenitan}}{\mathrm{C}_7\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_6} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{\mathrm{CH}_2\mathrm{O}_2}$$

Man könnte fragen, ob das Methylenitan nicht eine Art Polyalkohol, ähnlich den von dem Glycol und dem Glycerin sich ableitenden, wäre. Die Zusammensetzung jenes Körpers scheint mir indessen dieser Betrachtungsweise entgegen zu stehen. Wie dem auch sei : die Darstellung des Methylenitans glaube ich als eine sehr beachtenswerthe Thatsache betrachten zu dürfen; sie ist das erste Beispiel der Synthese einer Substanz vom Character der zuckerartigen Körper, und zwar aus den einfachsten Verbindungen der organischen Chemie. Und wenn man die ganze Reihe von Umwandlungen ins Augé fafst, die von dem Aethylalkohol ausgeht, welcher selbst wieder aus den in ihm enthaltenen Elementen zusammengesetzt werden kann, so läfst sich sagen, dafs hier das erste Beispiel für die totale Synthese eines zuckerartigen Körpers vorliegt.