

Behandelt man ein Gemenge von Benzhydrol und Dimethylanilin mit Phosphorsäureanhydrid in derselben Weise wie Hemilian bei der Synthese des Triphenylmethans verfahren ist (diese Berichte VII, 1203), so gelingt es leicht, beinahe quantitativ das erwartete Dimethylamidotriphenylmethan zu erhalten.

Das Letztere besitzt schwach basische Eigenschaften, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 132—133° schmelzen. Das Dimethylamidotriphenylmethan giebt im reinen Zustande mit Oxydationsmitteln behandelt keine färbenden Körper, wohl aber bilden sich bei seiner Darstellung in geringer Quantität Nebenprodukte, die bei der Oxydation violette Farbstoffe zu bilden im Stande sind.

Für die Theorie ergibt sich daraus der Schluss, dass die Amidoderivate des Triphenylmethans erst dann im Stande sind Farbstoffe zu bilden, wenn in zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe substituierend eingetreten ist.

V. Säurechloride und tertiäre Basen.

Die Chloride der Phtalsäure und Salicylsäure sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen mit Dimethylanilin direct grüne Farbstoffe liefern, wie bereits vor längerer Zeit (diese Berichte IX, 1753 und X, 954) mitgetheilt. Während die Constitution des aus Phtalsäure entstehenden Productes völlig klar ist, bin ich der Frage nach der Constitution des Saliceins noch nicht näher gerückt. Ich will jedoch hierbei bemerken, dass sich die Farbstoffbildung nicht nur auf diese beiden Chloride erstreckt, sondern, dass wie es scheint, alle aromatischen Säurechloride mit tertiären Basen unter Farbstoffbildung in Wechselwirkung treten. Erwärmt man z. B. Benzoylchlorid mit Dimethylanilin, so entsteht der bereits von Michler und Dupertuis (diese Berichte IX, 1901) beschriebene, bei 55° schmelzende farblose Körper. Wenn man jedoch zu dem Gemenge von Chlorbenzoyl und Dimethylanilin Chlorzink zusetzt, so entsteht schon beim schwachen Erwärmen ein prachtvoll grüner Farbstoff. Ueberhaupt ist die Bildung namentlich grüner Farbstoffe der verschiedensten Nüancen bei derartigen, den Phenolcondensationen völlig analogen Processen, eine Reaction, die ebenso charakteristisch, wie allgemein ist. Ueber die Theorie bei diesen Vorgängen hoffe ich bald weitere Mittheilungen machen zu können.

239. C. Liebermann u. O. Hörmann: Ueber das Glykosid der Gelbbeeren und den Rhamnodulcit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Zur Klärung der über die Farbstoffe der Gelbbeeren und des Quercitrons vorhandenen Widersprüche haben wir eine neue, andern Orts gelegentlich ausführlicher mitzutheilende, Bearbeitung des Gegen-

stands unternommen, bei welcher wir bezüglich des im Glykosid der Gelbbeeren enthaltenen Zuckers zu Resultaten gelangt sind, die von den bisher erhaltenen abweichen.

Zu unseren Versuchen benutzten wir Amasia-Gelbbeeren, welche Anfang 1872, also vor mehr als 6 Jahren von der Firma Wedel & Kroener bezogen und von Hrn. Dr. P. Magnus als *Rhamnus infectorius* bestimmt worden sind.

Zur Darstellung der in ihnen enthaltenen Glykoside und Farbstoffe werden die gepulverten Gelbbeeren mit ihrem $2\frac{1}{2}$ —3fachen Gewicht 90 pCt. Alkohols 1 Tag lang gekocht, die Lösung kochend filtrirt und mit derjenigen vereinigt, welche noch beim Pressen des extrahirten Rückstandes in der Schraubenpresse abfließt. Nach 24 stündigem Stehen scheiden diese Lösungen nicht unbeträchtliche Mengen eines bräunlichen, harzigen Glykosids nebst sehr wenig freiem Farbstoffe am Boden des Gefäßes ab. Für die Reindarstellung des weiter unten als Xanthorhamnin bezeichneten Körper ist es wesentlich, diese harzigen Ausscheidungen, so lange sie sich bilden, durch Abgießen von der Lösung zu trennen. Nach meist 2—3 Tagen scheidet nun die Letztere hellgelbe, blumenkohlartige Massen von Xanthorhamnin ab, die für sich gesammelt werden. Die alkoholischen Mutterlaugen werden dann durch mehrmaliges theilweises Abdestilliren des Alkohols langsam concentrirt und abwechselnd der Ruhe überlassen, so lange noch Abscheidungen von gelben Xanthorhamnin stattfinden. Die letzte dickliche Mutterlauge enthält dann nur verhältnismässig geringe Mengen von Glykosid, welches nach Zusatz des doppelten Volums absoluten Alkohols gewonnen werden kann.

Von dem ersterwähnten harzigen Glykosid wird in der ausführlicheren Mittheilung Näheres angegeben werden.

Das hellgelbe, krystallinische Glykosid, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildet, bezeichnen wir nach dem Vorgange Gellatly's, der es zuerst in reinerem Zustand erhielt als Xanthorhamnin, es ist mit Schützenbergers α -Rhamnegin identisch.

Das Xanthorhamnin, welches schwammartig Flüssigkeit zurückhält wird erst durch Pressen, dann durch so oft wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gereinigt, bis es sich frei von harzigen Beimengungen ausscheidet.

Dies ist nach zwei bis drei Krystallisationen, zwischen welchen das Ausgeschiedene abgesaugt und gepresst wird, der Fall. Die alkoholischen Mutterlaugen werden zur Extraktion neuer Mengen Gelbbeeren benutzt.

Die Gelbbeeren enthalten sehr bedeutende Mengen Glykoside. 3 Kilo derselben lieferten c. 185 Gr. harziges Glykosid und 183 Gr.

reines Xanthorhamnin¹⁾, also in Summa 12 pCt. Farbstoffglykoside, dagegen nur sehr geringe Mengen freien Farbstoffs.

Wir haben bisher im Ganzen 7 Kilo Gelbbeeren verarbeitet.

Die Eigenschaften des Xanthorhamnins stimmen mit den von Lefort²⁾ für Rhamnegin und von Schützenberger für α -Rhamnegin angegebenen überein. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol scheidet es sich in hellgelben, blumenkohlartig gruppirten, mikroskopischen Nadelchen aus. In deutlichen Nadeln erhält man es, wenn man es in möglichst wenig Wasser löst und soviel Alkohol und dann Aether zufügt, dass eine gleichmässige, klare Lösung entsteht, beim langsamen Verdunsten derselben. Beim Erwärmen schmilzt es unter Aufblähen, dann erstarrt es um erst bei hoher Temperatur wieder zu schmelzen. Bei 130° wird das Gewicht constant. Die Analyse ergab für:

	a) lufttrockenes	b) bei 130° getrocknetes
	Xanthorhamnin.	
C	51.0 pCt.	52.0 pCt.
H	6.2 -	5.4 -

und einen Trockenverlust des Ersteren von 7.7 pCt. im Mittel dreier Bestimmungen. Letzterer konnte demnach nicht Wasser sondern musste Alkohol sein. Eine grössere Portion (10 Gr.) des Glykosids, welche nach dem Lufttrocknen noch 4 Tage über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab denn auch beim Erhitzen auf 100° am absteigenden Kühler sehr deutlich Alkohol, welcher an seiner Brennbarkeit und durch die Jodoformprobe erkannt wurde.

Giebt man dem bei 130° getrockneten Glykosid vorläufig die mit den Analysen noch am besten vereinbare Formel $C_{24}H_{30}O_{15}$ (ber. 51.6 pCt. C und 5.3 pCt. H) — die wir jedoch durchaus nicht als die endgültige betrachten — so stimmt die Formel der lufttrocknen Verbindung auf $C_{24}H_{30}O_{15} + C_2H_6O$ (ber. 7,5 pCt. Verlust, 51,6 pCt. C und 6,0 pCt. H).

Xanthorhamnin vergäht nicht mit Hefe. Beim Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es leicht in Zucker und Rhamnetin gespalten, welches Letztere dabei in citronengelben, büschelförmig gestellten, mikroskopischen Nadelchen ausfällt. Kochende, verdünnte Essigsäure bringt diese Spaltung nicht alsbald hervor. Bemerkenswerth ist, dass auch hier analog dem in der Gruppe der Krappfarbstoffe Be-

¹⁾ Da Xanthorhamnin danach leichter als irgend ein anderes Glykosid in hinreichender Menge zu beschaffen ist, so dürfte es sich für Vorlesungsversuche zur Demonstration des Verhaltens der Glykoside vortrefflich eignen.

²⁾ Die Angaben Leforts, dass dieser Körper kein Glykosid, sondern mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure aus ihm entstehenden unlöslichen Verbindung isomer sei, hat bereits Schützenberger widerlegt.

kannten der Farbstoff viel stärker gefärbt ist und auch die Beizen viel besser anfärbt, als sein Glykosid.

Für Rhamnetin fanden wir die Eigenschaften bestätigt und übereinstimmend mit früheren Beobachtern 61.4 pCt. C und 4.2 pCt. H. Die Zahlen stimmen auf $C_{12}H_{10}O_5$ (ber. 61.5 pCt. C und 4.2 pCt. H) doch kann, wie auch Schützenberger hervorhebt, diese Formel nicht als definitiv gelten, so lange keine anderen Beweismittel vorliegen. Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung und ihrer auch von uns dargestellten Acetyl- und Propionylverbindungen liegen einander zu nahe und lassen zu viel verschiedene Formeln zu, um hierfür sichere Anhaltspunkte zu bieten.

Behufs Gewinnung des Rhamnetins und des Glykosidzuckers wurde so verfahren, dass 100 Gr. Xanthorhamnin in 700 Gr. H_2O gelöst mit 30 Gr. Schwefelsäure in 60 Gr. H_2O im Wasserbade erhitzt wurden. Die Zersetzung begann nach kurzer Zeit und war in 2 Stunden beendet. Mehrere Versuche lieferten übereinstimmend 41—42 pCt. trockenes Rhamnetin.

Ueber den als Spaltungsprodukt des Xanthorhamnins auftretenden Zucker gehen die Angaben der einzelnen Chemiker weit auseinander. Gellatly hielt ihn für Traubenzucker, Stein nennt ihn einen „gummiartigen Stoff“ für den er indess später durch eine nicht gerechtfertigte indirekte Berechnung die Formel $C_{12}H_{22}O_9$ oder $C_{12}H_{20}O_8$ findet. Schützenberger erhielt einen „unkrystallisirbaren, stark zerfliesslichen wachsweißen“ Zucker, welcher lufttrocken die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ bei 100° getrocknet $C_6H_{12}O_5$ besass und nannte ihn Rhamneginzucker. Wir finden einen schön krystallisirten Zucker von derselben Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ der ebenfalls bei 100° 1 Mol. H_2O verliert.

Ganz ähnlich divergirende Angaben, sind früher für den Glykosidzucker des Quercitrins gemacht worden. Während Rigaud einen später auch von Zwenger und Dronke erhaltenen, nur allmählig krystallisirenden Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{30}O_{15}$ fand, isolirten Hlasiwetz und Pfaundler 1863 einen neuen Zucker, den schön krystallisirenden Isodulcit, $C_6H_{14}O_6$. Hlasiwetz erklärte die unter sich abweichenden Beobachtungen durch die Annahme, dass Quercitrine mit verschiedenen Zuckerarten vorkämen.

Mit dem seither von keinem Chemiker wieder dargestellten Isodulcit theilt nun unser Zucker aus Xanthorhamnin nicht allein die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften soweit, dass eine Identität beider nicht absolut ausgeschlossen erscheint. Da sich jedoch auch Abweichungen ergeben haben, über deren Bedeutung sich vor einer neuen Untersuchung des Isodulcits¹⁾ nicht entscheiden lässt, so

¹⁾ Herr Dr. Berend ist in meinem Laboratorium mit Ausführung derselben beschäftigt. L.

sind wir genöthigt unsern Zucker vorläufig als Rhamnodulcit von jenem zu unterscheiden.

Zur Darstellung des Glykosidzuckers wurde das Filtrat vom Rhamnetin mit reinem ¹⁾ kohlensaurem Baryt (aus Barytwasser durch Kohlensäure gefällt) abgestumpft, filtrirt und auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdampft, der meist schon über Nacht glasglänzende Zuckerkristalle abschied. Der noch flüssige Theil wird heiss in absolutem Alkohol gelöst, und dann ein Ueberschuss des Letzteren zugesetzt. Hierbei scheiden sich gelblich gefärbte, schleimige Flocken ab, von denen abfiltrirt wird. Diese bilden eine an der Luft zerfliessliche, nicht süß sondern ungemein fade schmeckende Masse, die obwohl dem Gewicht nach unbedeutend dennoch der Krystallisation sehr hinderlich ist. Beim Verdunsten des Alkohols erhält man von Neuem Zuckerkristalle, doch ist es uns bisher nicht gelungen, sämmtlichen Zucker in krystallisirte Form überzuführen. Der krystallisirte Zucker wird durch Abpressen und durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigt. Aus je 50 Gr. Glykosid wurden sogleich 11—12 Gr., nach einigen Wochen weitere 7 Gr. krystallisirten Zuckers erhalten, während nach den unten folgenden Bestimmungen 29 Gr. Zucker gewonnen werden sollen.

Der krystallisirte Rhamnodulcit ist in Wasser und in Alkohol, selbst absolutem, löslich. Aus Letzterem krystallisirt er in hemiedrisch ausgebildeten tafelförmigen, aus Wasser in nach allen Seiten gut ausgebildeten Krystallen, die bei 92—93° schmelzen. Lufttrocken hat er die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ (gef. 39.82 und 39.39 pCt., 7.79 und 7.68 H; berechnet 39.56 pCt. C und 7.69 pCt. H). Beim Erwärmen schmilzt er und verliert bis 108° getrocknet ein Mol. Wasser (gef. 10.74 pCt., ber. 9.88 pCt. H_2O) indem er in $C_6H_{12}O_5$ übergeht, welches beim Erkalten zu einer spröden, glasartigen Masse erstarrt. Durch Auflösen in wenig Wasser kann man aus ihr wieder den krystallisirten Zucker darstellen. Der Geschmack des Rhamnodulcits ist sehr süß und angenehm. Mit Hefe gährt er nicht. In conc. SO_4H_2 löst er sich mit gelber Farbe; beim Kochen mit Barytwasser wird seine wässrige Lösung gelb.

Die Polarisationsenebene dreht er schwach nach rechts, und zwar ergab sich die Drehung für eine Lösung, welche 26.04 Gr. Rhamnodulcit in 100 CC. Wasser enthielt im Soleil-Ventzke'schen Apparat bei 200 Mm. Rohrlänge und 17° C zu 4.2° oder

$$\alpha_D = +8.07.$$

Die Löslichkeit in Wasser wurde in drei Versuchen zu 57.1, 56.9 und 54.4 Th. Rhamnodulcit in 100 Th. H_2O gefunden.

¹⁾ Die Reinheit des kohlensauren Baryts ist wie diejenige des Glykosids eine Grundbedingung für die leichte Krystallisation des Zuckers. Bei Anwendung käuflichen $BaCO_3$ tritt dieselbe viel schwerer ein.

Fehling'sche Lösung reducirt Rhamnodulcit beim Erwärmen. 10 CC. Fehling'scher Lösung entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker zeigen 0.052 Gr. Rhamnodulcit an. Durch Bestimmung des ausgeschiedenen Kupferoxyduls wurde in einem zweiten Versuch 0.0519 Rhamnodulcit = 10 CC. Fehling'scher Lösung gefunden.

Die Krystallformen des Rhamnodulcits sind nach Messungen des Herrn Prof. Hirschwald, die später ausführlicher veröffentlicht werden sollen, mit denen des Rohrzuckers, welche Reuss als am Isodulcit auftretend angiebt, nicht identisch.

Ein Vergleich des Vorstehenden mit Hlasiwetz und Pfaundler's Angaben über den Isodulcit aus Quercitrin zeigt, dass in der Zusammensetzung, dem Wasserverlust, der Gährungsunfähigkeit mit Hefe, der Grösse des Reductionsvermögens für Fehling'sche Lösung (Hlasiwetz und Pfaundler fanden 0.053 Isodulcit = 10 Cc. Fehling'scher Lösung) und dem Rechtsdrehungsvermögen beider Zucker (Hlasiwetz und Pfaundler fanden + 7.62) Uebereinstimmung herrscht. Dagegen weichen einige der gefundenen Zahlenwerthe ab. Hlasiwetz und Pfaundler fanden den Schmelzpunkt zu 105—110°, die Löslichkeit in Wasser = 47,1 Th. Zucker auf 100 Th. H₂O und die Krystallform — nach Messungen von Reuss — mit der des Rohrzuckers übereinstimmend. Die Unterschiede scheinen gross genug um ein vorläufiges Auseinanderhalten der sonst sehr ähnlichen Zucker zu rechtfertigen.

Die Unterschiede des Rhamnodulcits und des Rhamneginzuckers von Schützenberger sind schon wegen der Unkrystallirbarkeit des Letzteren, dann aber auch im Drehungsvermögen grösser als die vorigen.

Demnach muss eine definitive Entscheidung über die Identität aller drei Zucker zwar vorläufig unterbleiben. Wir haben aber schon angeführt, dass unser Glykosid dem Schützenberger's vollkommen gleicht, und daher eine Verschiedenheit der Zucker nicht sehr wahrscheinlich ist. Ferner haben auch wir bisher nur ungefähr zwei Drittel des im reinen Glykosid enthaltenen Zuckers krystallisirt erhalten, und doch macht das Letztere ganz den Eindruck einer einheitlichen Substanz. Es müssen also entweder schon zwei Zuckerarten in demselben Xanthorhamninmolekul sich vorfinden, oder der Zucker wird bei der Operation der Spaltung des Glykosids wenigstens theilweise modificirt. Letzteres scheint auch nach direkten Versuchen mit reinem Rhamnodulcit, die übrigens noch der Erweiterung bedürfen, zum Theil der Fall zu sein.

Was die Menge des im Xanthorhamnin enthaltenen Zuckers anbetrifft, so haben wir sie durch directe Wägung des bei 105° getrockneten Zuckers aus gewogenen Xanthorhamninmengen zu 58.0 pCt. C₆H₁₄O₆ und durch Titiren mit Fehling'scher Lösung im Mittel

zweier übereinstimmender Beobachtungen zu 56.3 pCt. $C_6H_{14}O_6$ gefunden.

Die Summe des Rhamnetins und des Rhamnodulcits beträgt demnach ungefähr 100 pCt. und führt zu dem ziemlich unwahrscheinlichen Schluss, dass die Zersetzung des Glycosids ohne Zutritt von Wasser stattfinden müsste. Hierbei ist aber noch die Gesamtmenge des Zuckers als Rhamnodulcit $C_6H_{14}O_6$ angenommen und daher die Berechnung der Gleichung noch von der Untersuchung des nicht krystallisirten Theils des Zuckers abhängig.

Bezüglich des oben erwähnten, harzigen Glycosids bemerken wir noch beiläufig, dass es bei der Zersetzung mit Schwefelsäure einen bräunlichen, syrupartigen Zucker giebt, aus dem sich erst nach mehrwöchigem Stehen einige Krystalle auszuscheiden beginnen. Durch Hefe geräth dieser Zucker langsam in Gährung und er reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die vorstehende Untersuchung zeigt, dass auch bezüglich des oder der Zucker sich die auch sonst so ähnlichen Glycoside und Farbstoffe des Quercitrons und der Gelbbeeren sehr nahe stehen. Dennoch ist an eine Identität, wie sie Hlasiwetz zwischen Quercitrin und Xanthorhamnin und Quercetin und Rhamnetin vermuthete, und gegen die sich bereits Bolley zweifelnd und Schützenberger ablehnend ausgesprochen haben, nicht zu denken, wenn man beide Gruppen von Verbindungen, wie wir es thaten, direct mit einander vergleicht. Man braucht zu dem Zweck nur die Löslichkeitsverhältnisse ins Auge zu fassen; Xanthorhamnin löst sich spielend in kaltem, Quercitrin nur in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten der Lösung sofort in deutlichen, seidglänzenden Nadeln aus; Rhamnetin löst sich kaum, Quercetin viel leichter im Alkohol. Hinsichtlich der Löslichkeit nähert sich allerdings der Farbstoff aus dem harzigen Glycosid dem Quercetin.

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

240. B. Rathke: Ueber Phenylsulfocarbaminsäure.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Erwärmt man ein Gemisch von Anilin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, in Alkohol gelöst, unter Zusatz von Kalihydrat, so wird wie Weith gezeigt hat, Diphenylschwefelharnstoff erhalten; die Wirkung des Kali besteht zunächst nur in einer Bindung des austretenden Schwefelwasserstoffs, welche die Reaction zwischen CS_2 und Anilin ausserordentlich erleichtert, so dass sie bereits in einer Stunde in der Hauptsache vollendet ist. Wenn man aber die Erwärmung viele Stunden fortsetzt und zumal wenn man nicht gleiche Moleküle Anilin und Kali, sondern einen namhaften Ueberschuss des letzteren ange-