

### 346. C. Böttinger: Studien über die Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor auf organische Säuren.

[Aus dem Laborat. d. techn. Hochschule (Carolo-Wilhelmina) zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 27. Juni.)

1) Brenzweinsäure. Wird das Gemisch von einem Molekül Brenzweinsäure und zwei resp. vier Molekülen Fünffachschwefelphosphor aus kleinen Retorten abdestillirt, so geht ein Oel in die Vorlage über. Es entweichen nur kleine Mengen gasförmiger Produkte. Das Oel ist getrübt durch suspendirten Schwefel. Es riecht ein wenig nach Schwefelwasserstoff, löst sich nicht in kaltem Wasser, geht dagegen bei längerer Digestion mit heissem Wasser in Lösung. Hierbei entweichen geringe Mengen Schwefelwasserstoff. Die Lösung scheidet beim Erkalten etwas gelb gefärbte Krystalle aus. Dieselben sind Brenzweinsäure, welcher Spuren eines schwefelhaltigen Körpers anhaften. Der Letztere lässt sich entfernen, wenn der wässrigen Lösung der Säure etwas Bleiessig zugefügt wird. Die Brenzweinsäure bleibt in Lösung. Die reine, krystallisirte Säure schmilzt bei  $112.5^{\circ}$ . 26 g Brenzweinsäure lieferten 18.7 g rohes Brenzweinsäureanhydrid.

2) Brenztraubensäure. Obwohl ich erhebliche Mengen Brenztraubensäure mit Fünffachschwefelphosphor destillirte, ist es mir doch nicht gelungen eine irgend erhebliche Ausbente an geschwefelten Substanzen zu erhalten. 80 g Brenztraubensäure lieferten 27 g Destillat. Dieses konnte durch Fractioniren zerlegt werden in Essigsäure, in Brenztraubensäure und in einen hochsiedenden geschwefelten Körper. Der Essigsäure und der Brenztraubensäure sind kleine Mengen einer geschwefelten Substanz beigemischt. Doch lassen sich diese Säuren dessenungeachtet in die reinen Silbersalze überführen, wenn ihre neutralisirten Lösungen fractionirt gefällt und die ersten Antheile der Fällung entfernt werden. Die Analyse der Salze führte zu folgenden Resultaten.

a) Silbersalz der vermuthlichen Essigsäure.

0.2071 g Substanz lieferten 0.1320 g Ag = 63.74 pCt. Ag.

Für essigsäures Silber berechnen sich 64.66 pCt. Ag.

b) Silbersalz der vermuthlichen Brenztraubensäure.

0.1727 g Substanz lieferten 0.0955 g Ag = 55.29 pCt. Ag.

Für brenztraubensaures Silber berechnen sich 55.38 pCt. Ag.

Das Kalksalz einer etwas über dem Siedepunkte der Brenztraubensäure übergegangenen Säure, welche kleine Mengen Schwefel enthielt, wurde analysirt. Die Analyse ergab folgende Werthe.

0.8196 g Salz lieferten 0.5050 g  $\text{CaSO}_4$  = 18.12 pCt. Ca.

Brenztraubensaures Calcium würde 18.69 pCt. Ca verlangt haben.

Der geschwefelte Körper bildete ein rothes, neutrales Oel. Die kleinen Mengen gestatteten keine weitere Reinigung. Es wurde daher nur eine Schwefelbestimmung nach Carius ausgeführt.

0.1603 g Substanz lieferten 0.2449 g  $\text{BaSO}_4 = 20.98$  pCt. S.

3) Milchsäure. Die Milchsäure zerfällt bei der Destillation mit Fünffachschwefelphosphor fast vollständig in gasförmige, zum Theile schwefelhaltige Produkte. Das flüssige Destillat ist sehr wenig und enthielt einen ölförmigen, schwefelhaltigen Körper beigemischt. Der letztere wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung in den Exsiccator gestellt. Neben Alkohol entweichen flüchtige Schwefelkörper, welche der Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung ertheilen. Der neutrale Rückstand, ein röthliches, leicht fließendes Oel, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3633 g Oel lieferten 1.0479 g  $\text{BaSO}_4 = 39.61$  pCt. S

0.2975 - - - 0.4273 -  $\text{CO}_2 = 39.19$  pCt. C

- - - 0.1483 -  $\text{H}_2\text{O} = 5.54$  pCt. H.

Diese Werthe entsprechen einigermassen dem geschwefelten Lactid, welches verlangen würde: C = 40.90 pCt., H = 4.54 pCt., S = 36.36 pCt. Doch glaube ich kaum, dass der analysirte Körper in so nahen Beziehungen zum geschwefelten Lactid steht.

Braunschweig, 25. Juni 1878.

### 347. L. Berend: Ueber den Isodulcit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor Kurzem haben die HH. Liebermann und Hörmann gezeigt, dass das Glycosid der Gelbbeeren bei der Spaltung mit Säuren, entgegen den bisherigen Angaben, einen schön krystallisirenden Zucker liefere, welcher mit dem von Hlasiwetz und Pfaundler aus dem Quercitrin dargestellten Isodulcit die grösste Aehnlichkeit habe. Wegen einiger Abweichungen, namentlich im Schmelzpunkt, der Krystallform und der Löslichkeit, sahen sie sich jedoch genöthigt bis zum directen Vergleich mit Isodulcit, ihren Zucker mit einem eigenen Namen, als Rhamnodulcit, zu bezeichnen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich jetzt eine Controlle der Eigenschaften des Isodulcits aus Quercitrin vorgenommen, welche, wie das Folgende zeigt, zu dem Schluss führt, dass einige der Angaben von Hlasiwetz und Pfaundler nicht ganz genau sind, und dass nach deren Richtigestellung sich die Identität beider Zucker ergibt.

Das zu meinen Versuchen verwendete Quercitrin stellte ich nach der Methode von Zwenger und Dronke, den Isodulcit daraus nach den Angaben von Hlasiwetz und Pfaundler dar. Er wurde weiter nach dem von Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit