

Der geschwefelte Körper bildete ein roth^s, 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

angewendeten Verfahren mittelst absoluten Alkohols gereinigt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Mit demselben führte ich folgende Bestimmungen aus:

Den H_2O Verlust des Zuckers bei 100^0 fand ich = 9.99 pCt. 1 Molekül H_2O auf $C_6H_{14}O_6$ verlangt 9.88 pCt. H_2O .

10 Cc. Fehling'scher Lösung (entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker) wurden in drei übereinstimmenden Versuchen durch 0.0525 Gr., 0.0526 Gr., 0.0527 Gr. Isodulcit reducirt. (Hlasiwetz und Pfaundler fanden 0.053 Gr.; Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit 0.052 Gr.)

20 Cc. der Knapp'schen $HgCy_2$ Lösung (entsprechend 0.05 Gr. Traubenzucker) zeigten in drei übereinstimmenden Versuchen 0.0542 Gr., 0.0540 Gr., 0.0545 Gr. Isodulcit an.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens wurden 4.519 Gr. Isodulcit mit Wasser zu 25 Cc. gelöst. Im Soleil-Scheibler'schen Apparat ergab diese Lösung bei einer Rohrlänge von 200 Mm. eine Ablenkung von $+ 8.4^0$, woraus sich:

$$[\alpha]_D = + \frac{8.4 \times 0.3458}{0.18076 \times 2} = + 8.04^0$$

berechnet, ganz entsprechend der Bestimmung von Liebermann und Hörmann für Rhamnodulcit. Auch die neueste Beobachtung von Kruis ¹⁾ an Isodulcit aus Bodensätzen von Quercitronabkochungen ergibt diese Zahl, während Kruis, wohl durch ein Versehen, behauptet, dass sein Isodulcit stärker nach rechts drehe als Rhamnodulcit.

Den Schmelzpunkt des Isodulcits fand ich im Capillarrohr, wie Liebermann und Hörmann den des Rhamnodulcits (unter vorherigem Erweichen bei 89^0), bei $93-94^0$. Dabei hatte ich Gelegenheit, eine Beobachtung zu wiederholen, welche kurz zuvor Liebermann und Hörmann und ebenso Kruis am Isodulcit gemacht hatten, dass nämlich diese Zucker im Trockenschrank bei sehr langsamem Trocknen schon bei viel niedrigerer Temperatur, z. B. bei 70^0 und selbst darunter, zum Schmelzen gebracht werden können. Hieraus erklärt sich gleichfalls der von Hlasiwetz und Pfaundler zu hoch angegebene Schmelzpunkt (105^0). Wahrscheinlich haben diese Chemiker bei der Schmelzpunktsbestimmung die Temperatur etwas zu schnell steigen lassen, wobei man in der That, wie der directe Versuch zeigte, einen so hohen Schmelzpunkt erreichen kann.

Betreffs der Löslichkeit des Isodulcits in Wasser bin ich noch nicht zu ganz sicheren Zahlen gelangt. Dies scheint darauf zurückgeführt werden zu müssen, dass der Isodulcit bei der gewöhnlichen nahe liegenden Temperaturen schon für kleine Temperaturintervalle ziemlich beträchtliche Löslichkeitsunterschiede zeigt.

¹⁾ Kgl. Böhmisches Gesellschaft d. Wissensch. zu Prag. Mai 1878.

Die Krystallform meines Isodulcits hatte Hr. Prof. Hirschwald die Güte, zu messen und direct mit der des Rhamnodulcits zu vergleichen. Er fand, dass die Krystalle nicht allein demselben System angehören, sondern auch in allen vorherrschenden Flächen und in ihrer ganzen Ausbildung mit denen des Rhamnodulcits identisch sind; die Krystalle sind aber nicht, wie Hlasiwetz und Pfaundler nach Reuss' Messungen angeben, auf die Formen des Rohrzuckers zurückführbar ¹⁾).

Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

348. E. v. Sommaruga: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.
(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem ich durch meine bisherigen Arbeiten über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin zu dem Schlusse geführt worden war, dass das Isatin die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ besitze, sind meine Bemühungen, einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu finden, insofern erfolgreich gewesen, als es mir in der letzten Zeit gelungen ist, die Dampfdichte, wenn auch nicht des Isatins, so doch diejenige des Indigos festzustellen. Nach der von Habermann bekannt gemachten Modification des Dumas'schen Verfahrens erhielt ich bei der Temperatur des siedenden Schwefels als Mittel von 9 Bestimmungen die Zahl 9.45, während für die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ 9.06 sich berechnet.

Bezüglich der Darstellung des zu diesen Versuchen verwendeten absolut reinen, sublimirten Indigos und der Einrichtung meines Apparates verweise ich auf die am 4. Juli d. J. der Wiener Academie vorzulegende ausführliche Mittheilung.

¹⁾ Der vorläufige Name Rhamnodulcit wird hiernach entbehrlich. Bei Fortsetzung meiner und Hörmann's Untersuchung ist es ferner sehr wahrscheinlich geworden, dass auch Schützenberger's Rhamneginzucker trotz seiner abweichenden Eigenschaften — er soll unkrystallisirbar und zerfliesslich sein — nur unreiner Isodulcit ist. Wir schliessen dies nicht allein daraus, dass Gelbbeeren aus verschiedenen Bezugsquellen, welche sich indess bei botanischer Untersuchung stets als *Rhamnus infectorius* erwiesen, uns immer denselben Zucker lieferten, sondern auch hauptsächlich aus dem Umstande dass es uns jetzt geglückt ist, auch die letzten Mutterlaugen unseres Zuckers und selbst den Zucker aus dem „harzigen Glykosid“, welche Monate lang über Schwefelsäure syrupförmig geblieben waren, krystallisirt zu erhalten und als Isodulcit zu identificiren. Diese braunen Syrupe gehen nämlich, wenn man sie mit grosser Oberfläche und unter häufigem Umrühren der Luft aussetzt, bald in krümlige Massen über, welche dann durch Pressen und weiter auf dem in diesen Ber. Band XI, S. 956 von uns angegebenen Wege vollständig gereinigt werden können. — Das oben erwähnte eigenthümliche Verhalten des Isodulcits beim Schmelzen und beim Lösen in Wasser hat Dr. Berend auf meinen Wunsch unmittelbar, nachdem ich es am Rhamnodulcit aufgefunden hatte — worüber später ausführlicher berichtet werden wird —, auch am Isodulcit festgestellt.

Liebermann.