

Rotation $+ 81.2^{\circ}$, und 1 Molekül eines optisch indifferenten Zuckers, dessen Drehungsvermögen etwa $+ 17^{\circ}$ beträgt, gespalten wird. Ob diese Annahme richtig ist, lässt sich erst entscheiden, wenn es gelingt, den zweiten Zucker krystallisirt zu erhalten. Versuche, welche ich mit dem Reste meines Materials angestellt habe, scheinen zu zeigen, dass der Zucker krystallisirt, wenn man seine alkoholische Lösung lange Zeit über Kalk stehen lässt. Ich gedenke im nächsten Herbste wiederum Lactosin darzustellen und die Frage weiter zu verfolgen.

Pharmaceut. Institut der Universität Strassburg, 17. März 1884.

175. A. G. Ekstrand: Zur Kenntniss des Dioxyretistens.

(Eingegangen am 24. März 1884.)

Anlässlich der Mittheilung des Hrn. Dr. E. Bamberger¹⁾ über Reten, glaube ich einige Beobachtungen über das Dioxyretistin mittheilen zu sollen, die schon vor mehreren Jahren gemacht worden sind und für die weiteren Untersuchungen Bamberger's wahrscheinlich etwas Interesse beanspruchen können. Gerade von dem Gedanken geleitet, dass das Dioxyretisten von chinonartiger Natur wäre und in seinen Verhältnissen mit dem Phenantrenchinon vieles Gemeinsames hätte, habe ich die Einwirkung des Baryumhydrates näher studirt und dabei gefunden, dass meine früheren Angaben über die dabei entstehenden Produkte berichtigt werden müssen. Einige Analysen des mehrmals umkrystallisirten, bei $191-192^{\circ}$ schmelzenden Körpers lassen nur die Wahl zwischen den beiden Formeln $C_{32}H_{28}O_4$ und $C_{32}H_{26}O_4$, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{32}H_{28}O_4$	$C_{32}H_{26}O_4$
C	81.0	80.8	80.7	81.0 pCt.
H	5.9	5.7	5.9	5.5 »

Ob die eine oder andere dieser Formeln die richtige ist, kann durch Analyse nicht entschieden werden. Doch scheint mir das Verhalten des Körpers zu Baryumhydrat in der Hitze mehr für die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ zu sprechen, wie weiter unten hervorgehen wird.

Das Dioxyretisten wurde mit dem 10fachen Gewichte wasserfreien Baryumhydrates destillirt, und das Destillat, ein Gemenge aus Oel und Krystallen, wurde durch Absaugen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist in seine Bestandtheile zerlegt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 453.

Die Krystalle bildeten gelbe, breite Nadeln, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin.

Der Schmelzpunkt lag bei 90—91° C. Mit Wasserdämpfen waren sie flüchtig.

Analysen:

	Gefunden		Ber. für $C_{30}H_{26}O_2$
C	86.4	86.2	86.1 pCt.
H	6.5	6.6	6.2 »

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_4$ mit ihrem 20fachen Gewichte an Zinkstaub erhitzt, gab eine reichliche Ausbeute von Reten:

1.8105 g lieferte 1.4655 g Rohprodukt, woraus nach Umkrystallisiren aus Alkohol 0.9200 g bei 96° schmelzenden Reten lieferte.

Die Analyse ergab nämlich:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}$
C	92.2	92.3 pCt.
H	8.6	7.7 »

Die grosse Ausbeute an Reten aus der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ scheint eine sehr nahe Beziehung zwischen den beiden Körpern anzudeuten. Theoretisch hätte die Ausbeute 56.0 pCt. sein sollen, faktisch ist es wenigstens 50.8 pCt. gewesen.

Ob und welche anderen Körper bei dieser Destillation mit Zinkstaub auftreten, ist nicht untersucht, wegen der Schwierigkeit, die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ in grösseren Mengen zu erhalten.

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ wurde nicht von Natriumbisulfid aufgenommen. Durch kochende, alkoholische Kalilauge erleidet sie keine merkbare Veränderung; aus der Lösung schieden sich grosse, gelbrothe Krystalle vom unveränderten Schmelzpunkte 91° aus.

Oxydationsversuch.

Die Verbindung wurde in Eisessig gelöst und Chromsäure so lange zugesetzt, bis die bei Verdünnung mit Wasser ausgeschiedenen Flocken nicht in kochendem Wasser schmolzen.

Nach durchgeführter Oxydation wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt und der erhaltene Niederschlag erst aus Eisessig und nachher aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt die Verbindung so in langen, hübschen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152°. Die Verbindung war unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

Die Analyse führte zur Formel $C_{30}H_{22}O_4$.

	Gefunden		Theorie
	I.	II.	
C	80.5	80.9	80.7 pCt.
H	5.4	5.2	4.9 »

Dieses Produkt gab mit Zinkstaub erhitzt eine weisse, leicht erstarrende Substanz, die nach Umkrystallisiren aus Weingeist als kleine Blätter vom Schmelzpunkt 65—66° erhalten wurde. Das Material reichte nicht hin, die Zusammensetzung zu ermitteln, obwohl es von Interesse gewesen wäre zu finden, ob auch hier Reten auftrat, oder ein anderer Kohlenwasserstoff, vielleicht Diphenyl (Schmp. 70.5°).

Reduktionsversuch.

Die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ wurde in alkoholischer Lösung auf Wasserbad mit Natriumamalgam behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt mit Wasser ausgefällt und aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse verfilzte Nadeln von 134° Schmelzpunkt.

Um zu sehen, ob durch die sehr heftige Reaktion die Verbindung ganz oder theilweise einer tieferen Veränderung unterlag, habe ich einen Versuch gemacht, die Reduktion annähernd quantitativ zu verfolgen:

1.8495 g $C_{30}H_{26}O_2$ lieferte 1.7920 g der neuen Verbindung, was allerdings einen nahen Zusammenhang zwischen den beiden Körpern angiebt.

Analysen:

	Gefunden			Ber. für $C_{30}H_{32}O_2$
	I.	II.	III.	
C	84.6	84.8	84.6	84.9 pCt.
H	7.5	7.4	7.6	7.5 »

Dieser Körper wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht, die Lösung mit Alkohol versetzt und eingedampft. Aus der concentrirten, klebrigen Lösung setzten sich allmählich sternförmig gruppirte Krystalle ab, die über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. So wurden schliesslich weisse Krystallnadeln von 70° Schmelzpunkt erhalten.

Analysen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$[C_{30}H_{28}(OC_2H_3O)_2] \dots C_{30}H_{28}(OH.OC_2H_3O)$
C	81.2	81.5	81.6 pCt.
H	7.0	7.0	6.8 »

Diese Acetylverbindung wäre also sehr complicirt zusammengesetzt. Es wäre als ein triacetylirtes Condensationsprodukt anzusehen. Vielleicht waren in den klebrigen Mutterlaugen dieser Substanz andere Acetylverbindungen enthalten.

Eine Analyse des nicht umkrystallisirten Körpers gab nämlich Zahlen, die für $C_{30}H_{30}(OC_2H_3O)_2$ stimmten.

Bei der Oxydation der Verbindung $C_{30}H_{32}O_2$ mit Kaliumdichromat in Eisessiglösung wurde $C_{30}H_{26}O_2$ leicht wieder erhalten. Das

selbe trat auch bei Lösung in alkoholischer Kalilauge ein, indem die Verbindung $C_{30}H_{32}O_2$ dabei zuerst unverändert auskrystallisirte, allmählich aber in der Flüssigkeit in die Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ überging, was man am Schmelzpunkte und Aussehen wahrnehmen konnte.

Erhitzen mit Zinkstaub gab folgendes Resultat: 1.2245 g lieferte 0.9200 g Sublimat, das nach Umkrystallisiren aus Alkohol 0.5000 g Reten von 96° Schmelzpunkt gab. Dass es Reten war, ergibt sich aus der Analyse:

	Berechnet	Theorie
C	92.1	92.3 pCt.
H	8.1	7.7 »

Bei der Destillation mit Baryumhydrat wurde aus der Verbindung $C_{32}H_{26}O_4$ ausser $C_{30}H_{26}O_2$ auch ein braunes Oel erhalten, wie schon oben erwähnt wurde. Dieses Oel zeigte doch keinen constanten Siedepunkt, weshalb es in mehrere Fraktionen getrennt wurde. Die letzte Fraktion, deren Siedepunkt hoch über 360° lag, erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der bei näherer Untersuchung sich als ein Gemenge von Reten und der Verbindung $C_{30}H_{26}O_2$ ergab. Somit trat auch bei der Destillation mit Baryumhydrat aus dem Dioxyretisten Reten auf.

Die beiden niedrigen Fraktionen des braunen Oeles wurden nochmals über Natrium destillirt, wobei eine schmierige Masse in der Retorte zurückblieb. Die niedrigste Fraktion war fast farblos und destillirte innerhalb der Temperaturen $290-310^\circ$, ohne einen constanten Siedepunkt zu zeigen. Der Geruch war etwas brenzlich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{30}$
C	91.9	91.8 pCt.
H	8.3	8.2 »

Das Oel war somit ein Kohlenwasserstoff oder wahrscheinlicher ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit der empirischen Zusammensetzung $C_{28}H_{30}$.

Mit Jodwasserstoffsäure von 1.5 spec. Gewicht und rothem Phosphor 5 Stunden bis auf 195° erhitzt, blieb das Oel unverändert und siedete nachher wieder bei $290-310^\circ$.

Das specifische Gewicht des Oeles, nach Sprengel's Methode bestimmt, war bei 0° 1.0077, bei $+20^\circ$ 0.9923.

Um womöglich die Molekulargrösse des Dioxyretistens festzustellen und die Anzahl Wasserstoffatome im Molekül zu erfahren, versuchte ich das Dioxyretisten zu acetyliren. * Der Körper wurde mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 24 Stunden auf 170° erhitzt;

dabei erhielt ich ein Gemenge von grossen, harten, grünen, rhombischen Krystallen und rothen, metallglänzenden Nadeln, welche mechanisch getrennt wurden, da die Trennung durch Lösung und Krystallisiren zu grosse Schwierigkeiten darbot. Die grünen Krystalle schmolzen bei 255—260°

Analysen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$
C	74.6	74.4	74.7	74.7 pCt.
H	5.2	5.1	5.0	5.2 »

Die andere Verbindung, die in rothen Nadeln krystallisirte, schmolz noch nicht bei 285°.

Analysen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$
C	82.5	82.8	82.9	82.9	82.6 pCt.
H	5.6	5.5	5.4	5.3	5.4 »

Die Analyse stimmt also ziemlich gut für ein Anhydrid des Dioxyretistens, worin keine Acetylgruppe eingetreten ist.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Verbindung



auch in rothen Krystallen auftreten kann, wie andererseits $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$ in grünen Nadeln auftritt, so dass die Farben, grün und roth, bei diesen Verbindungen nicht ganz charakteristisch sind und theils auf Flächenschimmer beruhen.

Beide Verbindungen sind sehr schwer löslich sowohl in Eisessig, wie auch in Benzol und Xylol. Beim Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenem Röhre auf 180° lösen sie sich dennoch und krystallisiren beim Erkalten wieder heraus.

Die Schwierigkeit, mit der sich die Verbindung $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$ bildet, scheint dafür zu sprechen, dass in Dioxyretisten keine Hydroxylgruppen ursprünglich vorhanden sind, dass es jedoch ganz wie das Chloranil, Gallein u. a. unter geeigneten Umständen Acetylgruppen aufnehmen kann, indem schon vorhandene Wasserstoffatome dabei als Hydroxylwasserstoff fungiren.

Die Versuche, die ich hier in aller Kürze mitgetheilt, haben, wie es scheint, dargethan, dass das Molekül des Dioxyretistens durch $C_{32}H_{28}O_4$ oder $C_{32}H_{26}O_4$ auszudrücken ist. Die Zusammensetzung der Verbindungen $C_{32}H_{22}(OC_2H_3O)_4$ und $(C_{32}H_{25}O_3)_2O$ scheint mir doch mehr für die Formel $C_{32}H_{26}O_4$ zu sprechen. Jedenfalls wird es nöthig sein, auch durch die Formel der nahen Beziehung zwischen dem Dioxyretisten und seinen Derivaten einerseits und dem Reten andererseits Rechnung zu tragen, was durch die Formel $C_{16}H_{14}O_2$ nicht geschehen kann.

Die von Hrn. Dr. Bamberger erhaltenen Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ und $C_{15}H_{16}O$ sind vielleicht identisch mit den von mir oben beschriebenen $C_{30}H_{26}O_2$ und $C_{30}H_{32}O_2$, was nicht aus der Mittheilung ersichtlich ist, da Bamberger keine Eigenschaften seiner Körper angegeben hat.

Uebrigens will ich jetzt nicht weiter die rationelle Auffassung des Dioxyretistens besprechen, hoffe nur, dass es Hrn. Bamberger gelingen werde, seine erfolgreich begonnenen Arbeiten zum erwünschten Ziel zu führen.

Upsala, den 22. März 1884. Universitätslaboratorium.

176. F. Raschig: Ueber die Einwirkung der Kupferchloride auf Schwefelmetalle.

(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Ich habe kürzlich die Reaktionen untersucht, welche vorgeben, wenn man Lösungen von Kupferchlorür und von Kupferchlorid mit frisch gefällten Schwefelmetallen zum Sieden erhitzt, und theile im Folgenden kurz die Resultate mit, indem ich mir eine ausführliche Mittheilung der Versuche vorbehalte. Eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium giebt mit den untersuchten Schwefelmetallen FeS , CoS , ZnS , CdS , PbS , Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 die Chloride dieser Metalle und Kupfersulfür; sind die Chloride in wässriger Lösung nicht beständig, wie beim Wismuth und Zinn, so fallen deren Zersetzungsprodukte mit dem Kupfersulfür nieder. Verdünnte Lösungen von Kupferchlorid setzen sich mit denselben Schwefelmetallen zu Kupfersulfid und den Metallchloriden um, nur beim Zinnsulfür wird Kupfersulfür und Zinnchlorid gebildet, gemäss dem Umstande, dass Zinnoxidulsalze mit Kupferchlorid Zinnoxidverbindungen und Kupferchlorür geben. Das so entstandene Kupfersulfid resp. Sulfür wird durch das überschüssig angewandte Kupferchlorid oxydirt, wobei das Kupfer stärker angegriffen wird wie der Schwefel, so dass etwas freier Schwefel entsteht, doch wird auch von letzterem ein Theil in Schwefelsäure übergeführt. Das bei der Oxydation gebildete Kupferchlorür löst sich theils in dem Chlorid unter Braunfärbung desselben auf, theils findet es sich im Niederschlage und schützt diesen vor der weiteren oxydirenden Wirkung des Chlorids. Sind dagegen Körper vorhanden, welche das Kupferchlorür leicht lösen, wendet man also eine salzsaure oder mit Kochsalz versetzte Lösung von Kupferchlorid an oder auch nur eine concentrirte, wässrige Lösung, welche ebenfalls beträchtliche