

Über Methylglucoside und andere Derivate des Milchzuckers

von

Rudolf Ditmar.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Durch die Untersuchungen von Bodart¹ und Foerg,² sowie E. Fischer und Armstrong³ ist gezeigt worden, dass auch die Biosen, Milchzucker und Maltose in Acetochlorverbindungen übergeführt und aus diesen Glucoside erhalten werden können.

Anschließend an die Versuche von Bodart habe ich die weitere Untersuchung des Acetochlormilchzuckers übernommen.

Zunächst habe ich gefunden, dass diese Verbindung auch nach sehr sorgfältiger Reinigung innerhalb weiter Grenzen liegt, die aber, wenn das Erhitzen stets gleich rasch erfolgt, doch ziemlich genau festliegen, und so war es trotzdem möglich, festzustellen, dass das Schmelzen von dem Lösungsmittel, aus welchem die Krystallisation erfolgt, abhängig ist und demnach Dimorphie angenommen werden muss. Das eigentliche Schmelzen erfolgt nach dem Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläthergemisch zwischen 136 bis 141°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther zwischen 118 bis 129°, gleichgiltig

¹ Monatshefte für Chemie, 23, 1 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 23, 44 (1902).

³ Berl. Ber., 34, 2895 (1901) und 35, 841 (1902).

wie oft und in welcher Reihenfolge das Krystallisationsmittel in Anwendung kommt.

Der Acetochlormilchzucker setzt sich in methylalkoholischer Lösung, mit Silbercarbonat gekocht, ganz außerordentlich schwierig um, viel langsamer als andere Acetochlorverbindungen und geht dabei in das hübsch krystallisierende Heptacetylmethylactosid über, aus welchem bei vorsichtiger Verseifung mit Ätzbaryt das Methylactosid entsteht, bei energischerer Behandlung aber nur Milchzucker erhalten wird.

Das Methylalactosid schmilzt bei 170 bis 171°, sein Acetat bei 55 bis 60°. Letzteres zeigt in Chloroformlösung ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +6 \cdot 35^\circ$.

Versuche, den Milchzucker durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, das mit Bromwasserstoff gesättigt ist, in eine Acetobromverbindung zu verwandeln, lieferten amorphe Producte. Es gelang aber leicht, diese als gut krystallisierende Substanz zu erhalten, als nach der Vorschrift von Königs Acetylbromid angewendet wurde.

Die reine Verbindung schmilzt, aus Benzol-Petroleum umkrystallisiert, bei 138°, aus Äther krystallisiert bei 134°, $[\alpha]_D = +108 \cdot 17^\circ$.

In Methylalkohol gelöst setzt sie sich mit Silbercarbonat auffallender Weise noch schwieriger um wie die Chlorverbindung und geht dabei in ein Heptacetylmethylactosid über, welches unscharf bei 76 bis 77° schmilzt und bei der $[\alpha]_D = -5 \cdot 91^\circ$ ist. Es gehören daher die beiden Glucoside, beziehlich die Chlor- und Bromacetolactose verschiedenen Reihen an. Beim Umsatz der Bromverbindung mit Silberacetat entstand aber nicht ein Isomeres des Schmöger'schen Octacetylmilchzuckers,¹ sondern ganz dieselbe Verbindung, die Bodart auch schon aus der Acetochlorverbindung erhalten hatte.

Um zu sehen, ob nicht auf anderem Wege ein isomeres Octacetylmilchzucker erhältlich ist, habe ich den Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid acetyliert, was bisher nicht versucht worden ist, aber wieder nur das Schmöger'sche Acetat erhalten.

¹ Berl. Ber., 25, 1453 (1892).

Heptacetylchlormilchzucker.

Bei Anwendung der Bodart'schen Darstellungsweise waren die Ausbeuten sehr wechselnd und umso geringer, je größer die verarbeiteten Mengen waren. Es wurden deshalb stets 12·5 g bei 140° getrockneter Milchzucker genommen. Da es sich außerdem gezeigt hatte, dass der Druck im Bombenrohre nach dem Einleiten des Salzsäuregases bei einer Temperatur von -20° ein sehr minimaler ist, wurden statt Bombenröhren einfache Flaschen mit gut schließenden, eingeschliffenen Glasstöpseln verwendet, die mit Draht verschlossen gehalten wurden. Der Verlauf der Darstellung war dann folgender: 12·5 g bei 140° getrockneter Milchzucker wurden in einer solchen Flasche von 250 cm^3 Inhalt mit 100 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen. In diese Mischung wurde, nachdem sie auf -20° durch eine Eiskochsalzmischung abgekühlt war, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nachdem die Flasche auf die oben angeführte Art verschlossen war, wurde sie in einer Schüttelmaschine circa 24 Stunden geschüttelt, worauf aller Milchzucker gelöst war. Dann wurde die Flasche wieder auf -20° abgekühlt, geöffnet, ihr Inhalt in einen Destillierkolben gefüllt und bei vermindertem Drucke auf dem Wasserbade bis zur Sirupdicke eingedampft. Der Destillationsrückstand wurde in heißem Benzol gelöst, filtriert und mit heißem Ligroin gefällt. Nach circa 4 Stunden war die milchig getrübe Flüssigkeit klar geworden, am Boden und an den Wänden des Gefäßes bildeten sich schöne Krystalldrüsen von Heptacetylchlormilchzucker in einer Ausbeute an reinem Product von circa 60%. Der Heptacetylchlormilchzucker ist in Aceton und Toluol leicht löslich, in Wasser vollkommen unlöslich. Er löst sich ferner in Alkohol und Eisessig leicht auf und ist aus diesen Lösungen mit Wasser fällbar. Ebenso ist er in Äther, Benzol und Chloroform löslich und wird aus diesen Lösungen mit Petroläther gefällt. Einen scharfen Schmelzpunkt konnte ich ebensowenig wie Bodart beobachten, aber doch vier Phasen, die im Verlaufe des Schmelzens deutlich hervortreten.

I. Heptacetylchlormilchzucker aus Benzol und Petroläther einmal umkrystallisiert:

1. Der Körper wird trüb und sintert 126°
 2. Der Körper legt sich an die Seite des Schmelzpunkts-
bestimmungsröhrchens 136°
 3. Der Körper schmilzt, rinnt auf den Boden des Röhrchens,
enthält aber noch Gasblasen 141°
 4. Die Gasblasen verschwinden 144°
- Das Zeitintervall zwischen jeder der einzelnen Phasen beträgt immer 10 Minuten.

II. Heptacetylchormilchzucker einmal aus Benzol und Petroläther, einmal aus Äther umkrystallisiert:

- | | | | | |
|----|---|------------------------|---|------|
| 1. | } | Die Phasen wie unter I | { | 116° |
| 2. | | | | 118° |
| 3. | | | | 129° |
| 4. | | | | 144° |

Der Unterschied zwischen den Präparaten I und II blieb bestehen, als das erstere zweimal aus Benzol und Petroläther krystallisiert war, dann aus Äther und wieder aus dem Benzol-Petroläthergemisch krystallisiert wurde und das zweite hintereinander noch öfter aus Äther umkrystallisiert worden war.

Aus Benzol-Petroläther schossen regelmäßig zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, aus Äther lange Prismen an.

Es dürfte daher Dimorphie vorliegen, wie sie beim Octacetylmilchzucker seit längerer Zeit bekannt ist und sie E. Fischer¹ auch bei der β -Acetochlorgalaktose beobachtet hat.

Heptacetylmethylactosid, $C_{12}H_{14}O_4(O-CO-CH_3)_7-CH_3$.

5 g reiner Acetochlormilchzucker wurden in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst. Die Lösung tritt sehr leicht ein. Dazu wurden 3 g frisch bereitetes Silbercarbonat gesetzt, das Gemisch in einen Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler gebracht und 4 Stunden erhitzt. Dann wurde vom überschüssigen Silbercarbonat und gebildeten Silberchlorid filtriert, die klare Lösung in einem Destillierkolben auf dem Wasserbade im Vacuum bis zur Sirupconsistenz eingeengt. Dieser Sirup wurde in heißem Benzol gelöst und nochmals von den letzten Silberantheilen, welche erst jetzt gänzlich ausfallen, filtriert und mit kaltem Petroläther gefällt. Nach circa 3 Stunden erschien die Flüssigkeit klar, am Boden und den Wandungen des Gefäßes hatten

¹ Berl. Ber., 35, 837 (1902).

sich schöne Krystalldrüsen von Heptacetylmethylactosid abgeschieden. Die Ausbeute an reinem Product betrug 74%. Das Heptacetylmethylactosid sintert bei 55 bis 56° und schmilzt bei 65 bis 66°. Es reducirt Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem löslich. Die Substanz löst sich in Petroläther schwer, in absolutem Äther leicht, ebenso in Alkohol, in Essigester sehr leicht.

1.5246 g Substanz in 35.4683 g Chloroform, gleich 4.29-procentig, specifisches Gewicht 1.477, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern (H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, II. Aufl., S. 387) bei einem Halbschatten von 5.5° für gelbes Licht bei 19° im Eindecimeterrohre 0.387° nach rechts, mithin $[\alpha]_D^{19} = +6.35$.

Für die Analyse war die Substanz tagelang im Vacuum-exsiccator über Paraffin gehalten, um sie gänzlich vom anhaftenden Benzol und Petroläther zu befreien.

Die Analyse ergab:

0.0925 g Substanz gaben 0.173 g CO₂ und 0.0513 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₂₇H₃₈O₁₈</u>	Gefunden
C	49.92	51.0
H	5.84	6.21

0.1436 g Substanz gaben 0.2649 g CO₂ und 0.0779 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	49.92	50.3
H	5.84	6.02

Methoxylbestimmung:

0.1107 g der Substanz gaben 0.037 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
OCH ₃	4.76	4.33

Methylactosid, C₁₂H₂₁O₁₁—CH₃.

Anfänglich wurden die Versuche durch Schütteln mit einer Lösung von Baryumhydroxid in Wasser ausgeführt nach einer

Methode, die E. Fischer und F. E. Armstrong¹ bei der Gewinnung des β -Methylmaltosids anwandten. Dabei gieng der Acetylmethylkörper nur sehr schwer in Lösung; manchmal dauerte es zwei und mehrere Tage bis die letzten Reste des Körpers gelöst waren. Die aus der Lösung gewonnenen Substanzen zeigten bei Methoxylbestimmungen, dass der Methoxylgehalt weit unter den berechneten Wert gesunken war, und zwar desto mehr, je länger die Einwirkung gedauert hatte.

Nach achttägiger Verseifung auf diese Art gelangte ich zu einem krystallisierten Product, welches keine Methoxylgruppe mehr enthielt und Milchzucker war. Das Product wurde bei 142° auf Gewichtsconstanz gebracht und der Analyse unterworfen.

0·1024 g Substanz gaben 0·161 g CO₂ und 0·0634 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₂₂O₁₁</u>	Gefunden
C	42·1	42·88
H	6·43	7·14

Der Körper schmolz bei 202 bis 204° unter Zersetzung; er hatte den für Milchzucker charakteristischen schwach süßlichen Geschmack, er war löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Er reducierte Fehling'sche Lösung schon bei kurzem Kochen.

Die gesuchte Verbindung erhielt ich aber auf folgendem Wege. 3 g reines, umkrystallisiertes, bei 66° schmelzendes, fein gepulvertes Heptacetylmethylactosid wurden mit einer Lösung von 6·5 g Baryumhydroxyd in 90 cm³ Wasser in einen Kolben gebracht. Sodann wurde mit aufgesetztem Rückflusskühler über freier Flamme 10 bis 15 Minuten gekocht, hierauf rasch zur Verdünnung der Lösung 20 bis 30 cm³ Wasser hinzugesetzt und ein Kohlensäurestrom eingeleitet, um das überschüssige, zur Verseifung unverbrauchte Baryumhydroxyd zur Ausfällung zu bringen. Die vom gebildeten Baryumcarbonat abfiltrirte farblose Flüssigkeit enthält außer dem zu gewinnenden Methylactosid noch das gebildete Baryumacetat. Zur

¹ Berl. Ber., 34, 2896 (1901).

Abscheidung dieses letzteren wurde die gesammte Lösung im Vacuum bis zur Trockene auf dem Wasserbade eingedampft; der theilweise aus einem Sirup, theilweise aus krystallinischen Gebilden bestehende Rückstand wurde in der geringsten Menge Wasser gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei die Hauptmenge des Baryumacetates ausfällt. Nachdem von dieser filtriert war, wurde das Filtrat einen Tag ruhig stehen gelassen, wobei sich eine weitere Menge Baryumacetat ausschied. Nun wurde von diesem Niederschlage abermals filtriert, das Filtrat aufs neue im Vacuum auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wieder in Wasser gelöst und der Vorgang wie oben so oft wiederholt, bis so gut wie kein Baryum im jeweiligen Filtrate mehr nachzuweisen war. Sobald dies der Fall war, wurde das Filtrat in eine Schale gebracht und der Krystallisation im Vacuum über Schwefelsäure überlassen. Nach 1 bis 2 Tagen schieden sich Krystallnadeln aus, die sich zu kugelförmigen Gebilden am Boden der Schale vereinigten. Nach einmaliger Umkrystallisation wurde das Product, dessen Ausbeute 7% betrug, der näheren Untersuchung unterworfen und als Methylactosid erkannt. Nachträglich möge noch erwähnt sein, dass die oben ausgeführte Trennung zwischen dem Baryumacetat und dem Lactosid eine ziemlich schwierige ist, da beide Körper in Wasser löslich sind und die Trennung durch Fällen mit absolutem Alkohol bewerkstelligt wird, in dem das Lactosid ebenfalls schwer löslich, während das Acetat darin unlöslich ist.

Das Methylactosid schmilzt unter theilweiser Zersetzung zwischen 170 und 171°. Es ist in Wasser und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in heißem absoluten Alkohol, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol, Benzol, Petroläther, Äther und Toluol. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht, erst nach langem Erhitzen oder mehrtägigem Stehen. Der Körper ist schwach hygroskopisch. Eine Methoxylbestimmung wurde mit 0.196 g Substanz ausgeführt; sie ergab 7.96% Methoxyl, während 8.7% Methoxyl berechnet wurde.

Nachdem der Körper 3 Tage im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrocknet war, wurde er der Analyse unterworfen.

0·1183 g Substanz gaben 0·188 g CO₂ und 0·079 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₂₄O₁₁</u>	<u>Gefunden</u>
C	43·82	43·34
H	6·74	7·42

Heptacetylbrommilchzucker, C₂₆H₃₅O₁₇Br.

Das Verfahren, nach welchem A. Bodart zu dem Heptacetylchlormilchzucker gelangte, legte die Idee nahe, durch Anwendung von Bromwasserstoff bei sonst ganz gleichem Vorgehen zu dem analogen Acetylbromproduct zu kommen. Ich erhielt auf diese Weise in der That ein bromhaltiges amorphes Product, das bei circa 75° schmolz, das ich aber trotz zahlreicher Versuche nicht krystallisiert erhalten konnte.

Zu dem krystallisierten Heptacetylbrommilchzucker führte mich die Methode, nach welcher W. Königs und E. Knorr die Acetobromglucose durch Einwirkung von Acetylbromid auf Traubenzucker gewannen.

5 g Milchzucker wurden mit 15 g Acetylbromid in einem mit Glaskugeln beschickten, durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben in Eiswasser turbinirt. Es trat sofort Erwärmung und nach circa 3 bis 4 Stunden heftige Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Die Turbinierung wurde unter Lichtabschluss in Eiswasser 8 Stunden fortgesetzt. Dann wurde der gebildete Sirup in Äther gelöst, in einem Schütteltrichter mit Eiswasser und Natriumbisulfit geschüttelt, wobei sich ein fester Körper ausschied. Nachdem dieser noch einige Male mit Eiswasser und Sodalösung ausgeschüttelt und mit reinem kalten Wasser gewaschen war, wurde er im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und aus warmem Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute an schön ausgebildeten, langen Prismen ist fast quantitativ.

Der Acetobromkörper sintert bei 126° und schmilzt, aus Äther umkrystallisiert, bei 138°; aus Benzol mit Petroläther gefällt, bleibt der Sinterpunkt bei 126°, der Schmelzpunkt rückt auf 134° herab. Er ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich

in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Toluol, Aceton, Essigester, besonders leicht in Chloroform und reduciert Fehling'sche Lösung nach kurzem Kochen.

0·2164 g gaben 0·0600 g Br Ag.

0·116 g gaben 0·1893 g CO₂ und 0·0525 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₂₆H₃₅O₁₇Br</u>	<u>Gefunden</u>
C	44·63	44·50
H	5·00	5·02
Br	11·44	11·78

Für die optische Bestimmung diente eine Lösung in Chloroform.

0·86 g Substanz in 22·5765 g Chloroform = 3·80procentig, spezifisches Gewicht 1·495, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern für gelbes Licht bei 14° im Eindecimeterrohre 3·716° nach rechts,

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{14} = +108 \cdot 17,$$

für hellblaues Licht 4·496° nach rechts,

$$\text{mithin } [\alpha]_{hb}^{14} = +130 \cdot 87^\circ.$$

Isomeres Heptacetylmethylactosid.

Für die Darstellung dieses dem aus Heptacetylchlor-milchzucker gewonnenen isomeren Heptacetylmethylactosides wurden dieselben Mengenverhältnisse genommen wie dort. Nur musste statt 4 Stunden 1½ Tage am Rückflusskühler unter weiterem Zusatze von Silbercarbonat gekocht werden, um die letzten Mengen Brom durch Methyl zu ersetzen. Die vom überschüssigen Silbercarbonat und Bromsilber filtrierte klare Lösung wurde im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Der theilweise amorphe, theilweise krystallinische Rückstand wird in Benzol aufgenommen und mit Petroläther versetzt; dabei scheiden sich sofort sirupartige Niederschläge ab, während die darüberstehende Flüssigkeit bei langsamem Verdunsten Krystalle abscheidet.

Die Krystallnadeln sind weniger schön ausgebildet als die des isomeren Productes, die Ausbeute ist geringer. Das isomere Heptacetylmethylactosid sintert bei 60° , zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt mit Gasbläschen bei 76 bis 77° und verliert letztere erst bei ungefähr 110° . Der bitter schmeckende Körper reducirt Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim isomeren Körper.

Für die Analyse war die Substanz bis zur Gewichtskonstanz im Vacuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure gehalten. Die Analyse ergab:

$0\cdot3352$ g Substanz gaben $0\cdot6208$ g CO_2 und $0\cdot1825$ g H_2O .

$0\cdot3206$ g Substanz gaben $0\cdot1028$ g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_{18}$	Gefunden
C	49·92	50·50
H	5·84	6·04
OCH_3	4·76	4·21

Für die optische Bestimmung diene eine Lösung in Chloroform. $1\cdot7126$ g Substanz in $35\cdot0899$ g Chloroform, gleich $4\cdot88$ procentig, specifisches Gewicht $1\cdot478$, drehte mit den Landolt'schen Strahlenfiltern bei einem Halbschatten von $5\cdot5^\circ$ für gelbes Licht bei 19° im Eindecimeterrohre $0\cdot407^\circ$ nach links,

$$\text{mithin } [\alpha]_D^{19} = -5\cdot91^\circ.$$

Überführung des Heptacetylbrommilchzuckers in Octacetylmilchzucker.

Zu diesem Zwecke wurden jedesmal $1\cdot3$ g Acetobrommilchzucker in circa 10 cm^3 Eisessig gelöst und $0\cdot309$ g Silberacetat zugesetzt. Beim kurzen Erwärmen schied sich sehr rasch Bromsilber ab. Als nach circa einer Stunde die Lösung keine Bromreaction mehr zeigte, wurde vom Bromsilber abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und die essigsäure Lösung über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vacuum eindunsten gelassen. Der eingetrocknete krystallinische Rückstand wurde in Alkohol gelöst, filtriert und viermal umkrystallisiert. So entstanden

schöne, farblose Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 82 bis 84° hatten. Für die Analyse wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·2084 g Substanz gaben 0·3850 g CO₂ und 0·1091 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₂₃H₃₈O₁₉</u>	Gefunden
C	49·56	50·38
H	5·60	5·81

Der nach der Angabe von Schmöger dargestellte Octacetylmilchzucker (Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat) ist in Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und optischer Drehung mit dem aus Acetobrommilchzucker erhaltenen Ester identisch.

Acetylierung des Milchzuckers mittels Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid.

5 g Milchzucker, welcher bei 140° getrocknet war, wurde mit 30 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen und gelinde erwärmt. Sodann wurden 0·5 g Zinkchlorid zu dem erwärmten Gemisch zugesetzt und vorsichtig erhitzt, bis lebhaftere Reaction eintrat und alles klar gelöst war. Die gekühlte Lösung wurde mit der gleichen Menge Äther versetzt und zur Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrides und Zinkchlorides in einen Schütteltrichter gebracht und mit Eiswasser und Natriumbicarbonat geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung wurde hierauf mit wenig Chlorcalcium getrocknet, abfiltriert und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten gelassen. Es erfolgte eine schöne Krystallabscheidung. Die so erhaltenen Krystalle waren identisch mit dem von Schmöger (Ber. 25, S. 1452) erhaltenen Octacetylmilchzucker. Zum Vergleiche wurde der Schmöger'sche Körper nach der von Herzfeld umgearbeiteten Methode hergestellt und mit meinem verglichen. Beide Körper waren in Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich, in Alkohol bloß in der Hitze, in

Ligroin und Äther sehr schwer. Beide Körper sinterten nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol bei 78° ; schmolzen bei 84° , wobei sie noch Gasblasen in der Schmelze eingeschlossen enthielten; erst bei 136° verschwanden die Gasblasen. Das dreimal aus Alkohol umkrystallisierte Product wurde bei beiden Körpern noch einmal aus Chloroform umkrystallisiert. Beide Körper sinterten aus dieser Chloroformumkrystallisation bei 90° und schmolzen bei 99° .
