Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole und der Kohlehydrate nebst einigen Bemerkungen über die Constitution der letzteren;

von

Peter Claesson.

I. Ueber die Aetherschwefelsäuren der mehrsäurigen Alkohole.

Diese Verbindungen sind nur unvollständig gekannt. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die mehrsäurigen Alkohole werden Aetherschwefelsäuren erhalten, deren Salze löslich und unkrystallisirbar sind, aber die Zusammensetzung der so gewonnenen Säuren entspricht nicht dem Sättigungswerthe der Alkohole. Dieses ist natürlich und steht in Zusammenhang mit den Verhältnissen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die einsäurigen Alkohole, wo die Reaction auch nicht vollständig ist. Das bei der Reaction sich bildende Wasser hindert in beiden Fällen die Vollendung der Einwirkung. In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die einsäurigen Alkohole die Reaction vollständig ist. Sie vollzieht sich nach der Gleichung: $\text{HO SO}_2\text{Cl} + \text{ROH} = \text{HO SO}_2\text{OR} + \text{HCl}$. Ich werde hier zeigen, dass dieses auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die mehrsäurigen Alkohole der Fall ist. Auch hier werden Aethersäuren gebildet, deren Zusammensetzung in der That der Säurigkeit der Alkohole entspricht.

Chlorsulfonsäure löst mit Leichtigkeit die mehrsäurigen Alkohole, aber die Energie, mit welcher die Lösung geschieht,

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] 19, 231.

Journ. f. prakt. Chemie [2] Bd. 20.

und die Wärmeentwicklung, welche mit derselben verbunden ist, nehmen ab, je höher die Säurigkeit des Alkohols ist. In keinem Falle tritt dabei Zersetzung oder Dunkelfärbung ein. Die wässrigen Lösungen der vollständig gesättigten Aetherschwefelsäuren werden bei gewöhnlicher Temperatur Anfangs rasch, nachher langsamer zersetzt, unter Abgabe von Schwefelsäure und Bildung von Aetherschwefelsäuren niedrigeren Sättigungsgrades. Mannithexaschwefelsäure z. B. geht in einem Tage in Mannittetraschwefelsäure über. Beim Erwärmen verdünnter Lösungen werden alle diese Aetherschwefelsäuren zersetzt unter Regeneration des Alkohols. Die Salze der Aetherschwefelsäuren sind im Allgemeinen entweder amorph und dann äusserst leicht löslich, oder auch krystallisirbar und dann gewöhnlich schwer oder gar nicht löslich.

Im Nachstehenden werde ich die Darstellung und Eigenschaften der Aetherschwefelsäuren des Aethylenalkohols, des Glycerins, Erythrits, Mannits und Dulcits beschreiben.

Glycolmonoschwefelsäure.

Das Einzige, was man von dieser Aethersäure des Aethylenalkohols kennt, stützt sich auf Simpson's¹⁾ Versuche. Derselbe erhitzte ein Gemisch von Glycol und Schwefelsäure bis zu 150°, verdünnte mit Wasser, neutralisirte die Lösung mit kohlensaurem Baryt und dampfte bis zur Syrupconsistenz ab, wobei nach dem Abkühlen eine weisse Salzmasse von der Zusammensetzung $C_2H_4 \overset{OH}{O} SO_2 O Ba_{1/2}$ resultirt. Das eine Hydroxyl war somit intact geblieben.

Glycoldischwefelsäure.

Bei der Einwirkung von Aethylenalkohol auf Chlorsulfonsäure wird Glycoldischwefelsäure gebildet, wie aus folgendem Versuche hervorgeht:

Völlig reines Glycol, aus Aethylenbromid durch Kochen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **112**, 146.

mit einer Lösung von kohlen saurem Kali dargestellt, wurde tropfenweise zu der mit Eis abgekühlten Chlorsulfonsäure gesetzt, bis eine Probe des Productes ohne Explosion von Wasser aufgenommen wurde, oder mit anderen Worten, bis die Chlorsulfonsäure zersetzt war, was dann eintritt, wenn zu 2 Mol. Chlorsulfonsäure etwa 1 Mol. Glycol zugesetzt war. Jedem Tropfen Glycol folgt starke Chlorwasserstoffentwicklung. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die vollständig wasserklare Masse gelinde erwärmt unter gleichzeitigem Evacuiren, um den darin gelösten Chlorwasserstoff so vollständig als möglich zu entfernen. In dieser Weise wurde eine Flüssigkeit von ähnlicher Consistenz, wie Glycerin erhalten, die, unlöslich in Aether, erst beim Erhitzen auf 160° zersetzt wurde, und weder durch starkes Abkühlen, noch durch längeres Stehen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde darauf mit Wasser verdünnt und mit kohlen saurem Baryt neutralisirt. Da beim Zusatz von Wasser starkes Erhitzen eintrat, so wurde die Verdünnung in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters auf Eisstücke getropfelt wurde, wodurch man jede Erhitzung vermied.

Die Lösung des Barytsalzes wurde in gelinder Wärme concentrirt. Beim Abkühlen krystallisirt das Salz in haarfeinen verfilzten Nadeln.

Für die Analyse wurde das Salz noch einmal umkrystallisirt, so völlig chlorfrei erhalten und schliesslich über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

- 1) 0,996 Grm. gaben 0,221 Grm. CO₂.
- 2) 0,819 Grm. gaben 0,487 Grm. BaSO₄.
- 3) 0,7417 Grm. gaben 0,4395 Grm. BaSO₄.

Nach der Formel $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OSO}_2\text{O} \\ \text{OSO}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und erhaltenen Werthen folgende:

	Berechnet.		Gefunden.	
Ba	137	34,86	34,96	34,84
C ₂	24	6,11	6,05	—
H ₈	8	2,04	—	—
S ₂	64	16,28	—	—
O ₁₀	160	40,71	—	—
	393	100,00		

4 Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren

Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so wird sie sauer und setzt schwefelsauren Baryt ab.

Mit Ausnahme des eben erwähnten Barytsalzes, sowie des Kali- und Bleisalzes krystallisiren die übrigen Salze der Säure entweder nicht oder höchst undeutlich.

Das Kalisalz krystallisirt in silberglänzenden Massen, welche aus dünnen Prismen bestehen, ist wasserfrei und wird nicht einmal beim Erhitzen auf 150° zersetzt. Es ist ebenso wie die übrigen Salze in Alkohol unlöslich.

0,469 Grm. gaben 0,273 Grm. $K_2SO_4 = 26,12$ pCt. K; für das wasserfreie Salz werden berechnet 26,22 pCt. K.

Folgender Versuch zeigt, dass die in Rede stehende Säure wirklich eine Aethersäure ist.

10 Grm. Aethylenalkohol wurden in Chlorsulfonsäure gelöst, wonach das Gemenge mit Wasser verdünnt und nach 12stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wurde. Nach Filtriren und Verdampfen des Filtrats bis zur Trockne wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach nochmaligem Verdunsten und Aufnahme mit Alkohol wurde destillirt, wobei 5 Grm. bei 197° siedenden Glycols erhalten wurden.

Aethylenalkohol reagirt somit auf Chlorsulfonsäure laut folgender Gleichung: $C_2H_4 \cdot O_2H_2 + 2HOSO_2Cl = 2HCl + (HOSO_2O)_2C_2H_4$.

Glycerinmono-, di- und tri-schwefelsäure.

Die bei der Lösung des Glycerins in Schwefelsäure erhaltene Säure ist nach Pelouze¹⁾ eine Monoäthersäure, $HOSO_2O \cdot C_3H_5 \cdot O_2H_2$.

Chlorsulfonsäure giebt mit Glycerin die vollständige Glycerintrιάtherschwefelsäure $(HOSO_2O)_3C_3H_5$.

Das im Handel vorkommende reine Glycerin wurde erst durch Erhitzen im Vacuum wasserfrei gemacht. Es wurde nachher in der Weise zu Chlorsulfonsäure gebracht, dass

---

¹⁾ Ann. Chim. Phys. **19**, 210.

das Ende eines Glasstabes damit überzogen und in die Säure hereingeführt wurde. Das Glycerin löst sich rasch unter Entwicklung von Salzsäure auf. Als die wasserklare Masse dickflüssig war, und die Reaction anfang träge zu werden, wurde mit dem Zusatz des Glycerins aufgehört.

Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Concentration, krystallisirt die entstandene Glycerinschwefelsäure in glänzenden Massen von kleinen Prismen, und das Ganze wird bei hinlänglicher Concentration fest. Die krystallisirte Substanz wurde danach aus dem Gefäss herausgenommen und geschwind auf einer erst ausgeglühten und über Schwefelsäure erkalteten porösen Thonscheibe ausgebreitet. Diese wurde dann in einer Glocke über Schwefelsäure gesetzt, wozu nach die überschüssige Chlorsulfonsäure geschwind und vollständig absorbirt wird, und die gebildete Aethersäure als eine trockne schneeähnliche Masse zurückbleibt.

1) 1,3535 Grm. gaben 2,905 Grm. BaSO_4 .

2) 1,025 Grm. gaben 0,388 Grm. CO_2 und 0,226 Grm. H_2O .

3) 0,9185 Grm. gaben 0,350 Grm. CO_2 und 0,223 Grm. H_2O .

Nach der Formel $(\text{HOSO}_2\text{O})_3\text{C}_3\text{H}_5$ ist die Uebereinstimmung folgende:

			Gefunden.		
Berechnet.			1.	2.	3.
C_3	36	10,84	—	10,32	10,39
H_5	8	2,41	—	2,44	2,69
S_3	96	28,91	29,47	—	—
O_{12}	192	57,84	—	—	—
		332	100,00		

Ausserdem enthielt die Säure 1,81 pCt. Chlor, welches wohl zum grössten Theil als freier Chlorwasserstoff darin enthalten war.

Glycerintrischwefelsäure verträgt nur geringe Erhitzung und wird dabei unter Bildung einer schwarzen humusähnlichen Masse zersetzt.

Die Säure absorbirt mit grösster Begierde Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Dieselbe geht bei der Lösung leicht in eine Säure von niedrigerem Sättigungsgrad über. Um dies zu

6 Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren

verhindern, wurde die Säure, mit Schnee gemengt, durch kohlensauren Baryt neutralisirt, und das Filtrat mit einer hinreichenden Menge absolutem Alkohol versetzt, wobei das Salz sich als eine ölähnliche Masse abschied. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde so lange repetirt, bis das Salz chlorfrei war. Hierauf wurde es wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, wobei es feste Form annahm. Durch Pulverisiren unter Alkohol wurde es schliesslich als ein feines, weisses, sandiges Pulver erhalten, welches im Vacuum längere Zeit getrocknet wurde.

1) 0,793 Grm. gaben 0,204 Grm. CO_2 und 0,101 Grm. H_2O = 7,01 pCt. C und 1,41 pCt. H.

2) 0,632 Grm. gaben 0,409 Grm. BaSO_4 = 38,05 pCt. Ba.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach 3 At. C, 1,43 At. Ba, mithin nahezu das für glycerinätherschwefelsauren Baryt berechnete.

Verfährt man nicht so vorsichtig beim Lösen der Säure in Wasser oder lässt man die mit Wasser verdünnte Säure einen Tag über stehen, so erhält man das Barytsalz der Glycerindiätherschwefelsäure, das im Uebrigen ganz dieselben Eigenschaften hat, wie das vorerwähnte Salz.

Die anderen Salze der Glycerintris- und dischwefelsäure sind eben so wenig krystallisirbar, wie das Barytsalz. Beim Eintrocknen im Vacuum werden sie in gummiähnlichen, oft halb durchsichtigen und hornartigen Massen erhalten, die an der Luft geschwind zerfliessen. Von Alkohol werden sie, wie bereits erwähnt, als öl- oder terpentinähnliche Massen gefällt.

Durch Erwärmen mit Wasser geht die Glycerintrischwefelsäure schliesslich in Glycerin und freie Schwefelsäure über. Um dieses zu zeigen, wurde die krystallisirte Säure in Wasser gelöst, und die Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, zur Trockne im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine dickflüssige, süss schmeckende Flüssigkeit zurück, die deutliche Acroleinreaction gab und

der mehrsäurigen Alkohole u. d. Kohlehydrate etc. 7

beim Erhitzen im Vacuum langsam verdunstete, alles Eigenschaften, die für Glycerin charakteristisch sind.

Erythritmonoschwefelsäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Erythrit ist von Hesse¹⁾ untersucht. Erythrit wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung, nach vorhergegangennem Erwärmen bis zu 60°, mit Wasser verdünnt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Das Filtrat wurde in gelinder Wärme, schliesslich über Kalk, verdunstet, wonach eine amorphe Masse zurückblieb, die analysirt wurde. Baryt- und Kalksalze wurden aus dem Bleisalz dargestellt und hatten dieselben Eigenschaften wie dieses. Für das Bleisalz wurde die Formel $C_6H_{22}Pb_3S_6O_{28} + 12H_2O$ aufgestellt, für die Baryt- und Kalksalze die analoge Formel + 6 Mol. Wasser.

Hiernach stehen der Kohlenstoff- und Metallgehalt im Verhältniss von 4:0,7 zu einander, das heisst die Säure war wesentlich eine Monoätherschwefelsäure, verunreinigt mit einer Diäthersäure. Was den gefundenen Wassergehalt betrifft, so ist es offenbar unrichtig, denselben Krystallwasser zu nennen, da die physikalische Beschaffenheit des Salzes ein vollständiges Trocknen in der Weise, wie Hesse es angegeben hat, nicht erlaubt.

Erythrittetraschwefelsäure.

Beim Lösen des Erythrits in Chlorsulfonsäure wird die vollständige Aethersäure, Erythrittetraschwefelsäure, gebildet.

Erythrit wird in Chlorsulfonsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff leicht und ohne die geringste Färbung gelöst. Die entstandene Aethersäure krystallisirt unmittelbar nach dem Auflösen des Erythrits und wird vom Ueberschuss der Chlorsulfonsäure in derselben Weise befreit, wie die krystallisirte Glycerinschwefelsäure. Man gewinnt sie dabei als eine schneeweisse Masse von kleinen prismatischen Kry-

---

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **117**, 327.

8 Claesson: Ueber die Aetherschweifelsäuren

stallen, die an der Luft schnell zerfliessen. Bei der damit vorgenommenen Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

- 1) 0,654 Grm. gaben 1,368 Grm. BaSO_4 .
- 2) 0,6315 Grm. gaben 0,231 Grm. CO_2 und 0,128 Grm. H_2O .

Das Resultat der Analyse zeigt, dass es Erythrittetraschwefelsäure ist $(\text{HOSO}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_6$.

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	10,86	9,98
H_{10}	10	2,26	2,25
S_4	128	28,96	28,72
O_{16}	256	57,92	—
	442	100,00	

Durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit vielem Wasser wird Erythrit regenerirt. Es wurde nämlich nach Neutralisation mit kohlensaurem Barium, Filtration und Verdampfung bis zur Trockne ein Syrup erhalten, der bald krystallisirte; die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt des Erythrits.

Kalisalz, $(\text{KOSO}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$. Die freie Säure wurde in eiskaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit Kalihydrat neutralisirt, wonach das Kalisalz in Folge seiner Schwerlöslichkeit sogleich auskrystallisirte. Das Salz wurde wieder in warmem Wasser gelöst, und die Lösung zum langsamen Abkühlen hingesezt, wobei das Salz in wasserklaren, sechsseitigen Tafeln anschießt. Es ist in warmem Wasser leicht, in kaltem dagegen beinahe unlöslich. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser ohne tiefergehende Zersetzung.

1) 0,714 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,075 Grm. Gewichtsabnahme und 0,372 Grm. K_2SO_4 .

- 2) 0,8515 Grm. gaben 0,227 Grm. CO_2 und 0,203 Grm. H_2O .

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	7,20	7,27
H_{14}	14	2,10	2,64
O_{20}	320	48,02	—
S_4	128	19,21	—
K_4	156,4	23,47	23,38
$4\text{H}_2\text{O}$	72	10,80	10,50
	666,4	100,00	

Barytsalz, $(\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{OSO}_2\text{O})_4\text{C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$. Erythrit-tetraschwefelsäure zeigt zu Barytsalzen ein ganz eigenthümliches Verhalten. Wird die freie Säure mit kohlen-saurem Baryt neutralisirt, so geht keine Spur von dem Baryt in Lösung über. Man erhält ein in Wasser und Säuren unlösliches Salz dieser Säure. Sogar eine Lösung von Chlorbarium wird von der Säure, ebenso wie von Schwefelsäure selbst gefällt. Versetzt man dagegen eine warme Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium, so erscheint kein Niederschlag, aber nach Verlauf einer Zeit krystallisirt gleichzeitig das Kali- und Barytsalz der Säure, das letztere in kugelförmigen Massen von kleinen, in Wasser völlig unlöslichen Nadeln. Rein und deutlich krystallisirt erhält man das Barytsalz, wenn die gemengten Lösungen von dem Kalisalz und überschüssigen Chlorbarium auf dem Wasserbade in einem Kolben erwärmt werden. Das Barytsalz setzt sich dann allmählich in deutlichen, in Wasser und Säuren unlöslichen Prismen ab. Getrocknet und analysirt lieferte das Salz folgende Werthe:

1) 0,834 Grm. gaben 0,502 Grm. BaSO_4 .

2) 0,624 Grm. gaben 0,138 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O .

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	6,12	6,03
H_{14}	14	1,78	2,01
S_4O_{20}	448	57,15	—
Ba_2	274	34,95	35,39
	784	100,00	

Obwohl erythrittetraschwefelsaurer Baryt in Wasser völlig unlöslich ist, so setzt sich doch das Kalisalz dieser Säure sehr langsam mit Chlorbarium um. Aus gemischten Lösungen des Kalisalzes und anderer Metallsalze krystallisirt das Kalisalz unverändert aus. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten zum essigsäuren Blei. Sei es, dass die freie Erythritschwefelsäure mit kohlen-saurem Bleioxvd neutralisirt oder mit essigsäurem Bleioxvd versetzt wird, so wird ein vollständig unlösliches Bleisalz gefällt, aber in einer gemischten Lösung des Kalisalzes und essigsäuren Bleies tritt weder Fällung, noch Umsetzung ein, sondern das Kalisalz

10 Claesson: Ueber die Aetherschweifelsäuren

krystallisirt beim Erkalten wieder vollständig aus. Ich kann keine andere Gründe für diese Eigenthümlichkeiten angeben, als die Eigenschaft der Erythrittetraschwefelsäure, eine mit Schwefelsäure gleich starke Säure zu sein, sowie die beinahe vollständige Unlöslichkeit des Kalisalzes in kaltem Wasser.

Die übrigen Salze der Erythrittetraschwefelsäure sind mit Ausnahme des Silbersalzes, das schwer löslich ist, in Wasser leicht löslich.

Mannittrischwefelsäure.

Durch Lösen von Mannit in Schwefelsäure erhielt Favre¹⁾ nach Neutralisation des Productes mit Kalk und Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag von der Zusammensetzung von 4PbO , 2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Kalksalzes mit essigsaurem Bleioxyd entsteht nach Berthelot²⁾ ein Niederschlag von der Zusammensetzung: 5PbO , 2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Knop und Schnederman³⁾ neutralisirten eine Lösung von Mannit in Schwefelsäure nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser durch kohlelsauren Baryt und liessen die so erhaltene Lösung in gelinder Wärme eintrocknen, wobei eine gummiähnliche Masse resultirte. Die Atomverhältnisse waren 6 At. C : 1,47 At. Ba : 3,08 At. S. Nach diesen Analysen war Favre's und Berthelot's Säure eine Mannitdischwefelsäure, Knop's und Schnederman's eine Trischwefelsäure.

Mannithexaschwefelsäure.

Wie die vorhergehenden mehrsäurigen Alkohole löst sich Mannit in Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung oder tiefere Zersetzung auf. Die Lösung geht im Anfange rasch vor sich, wird aber mit

---

¹⁾ Ann. Chim. Phys. **11**, 77.

²⁾ Dasselbst **47**, 336.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. **51**, 132.

zunehmender Concentration bedeutend verlangsamt, daher sie durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt wurde, was ohne Gefahr einer Zersetzung geschehen kann. Die bei der Lösung stattfindende Wärmeentwicklung ist kaum fühlbar.

Aus der Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure kann Mannit durch Verdünnung mit Wasser und längeres Erwärmen dieser Lösung regenerirt werden. Nach darauf folgender Neutralisation mit kohlensaurem Baryt, Filtration, Abdampfen bis zur Trockne und Extrahiren mit siedendem Alkohol krystallisirt der Mannit beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt mit dem des Mannits übereinstimmt.

Die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure liess sich in keinerlei Weise zum Krystallisiren bringen. Da somit die gebildete Mannitschwefelsäure nicht in reiner Form erhalten werden konnte, so wurde sie in der Weise mit Wasser verdünnt, dass ich die Lösung des Mannits in Chlorsulfonsäure tropfenweise über Eisstücke flissen liess, wodurch jede Spur von Wärmeentwicklung vermieden wurde. Die so gewonnene Lösung wurde nachher unmittelbar mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, darauf filtrirt.

Barytsalz, $(\text{Ba}\frac{1}{2}\text{OSO}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{H}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$. Wird die so erhaltene wasserklare Lösung des Barytsalzes mit absol. Alkohol in hinreichender Menge versetzt, so wird dadurch das Salz als ein Oel gefällt. Auf diese Weise dargestellt, hat es die Eigenthümlichkeit, von selbst in eine krystallinische, in Wasser und Säuren absolut unlösliche Modification überzugehen. Nach dieser Methode habe ich vier Mal das Salz dargestellt und immer mit demselben Resultat. Dieser Uebergang ist sehr in die Augen fallend, wenn man die weingeistige Flüssigkeit von dem ölartigen Salze abgiesst und letzteres mit einem Glasstabe etwas umrührt. Kleine feste Partikel fangen dann an, sich in dem Oel zu zeigen, und beinahe momentan ist Alles in ein grobkrySTALLINISCHES Pulver umgewandelt. Dasselbe tritt ein, wenn zu dem gefällten Oele Wasser gesetzt wird. Auch wenn die Lösung des Barytsalzes auf dem Wasserbade verdunstet wird, setzt sich

12 Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren

dasselbe unlösliche Salz aus der Lösung allmählich in krystallinischen Krusten ab.

Ich vermag keine andere Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung anzugeben, als den Uebergang von einem amorphen in einen krystallinischen Zustand in Folge der Aufnahme von Wasser.

Das Salz wurde mit Wasser gewaschen, bis es chlorfrei war, im Vacuum getrocknet und analysirt. Die Analysen 1, 2 und 3 sind mit Präparaten ausgeführt, die durch Abdampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade erhalten waren, 4, 5 und 6 mit einem Präparat, welches ohne jede Erwärmung mit Alkohol gefällt war.

- 1) 1,5415 Grm. gaben 0,917 Grm. BaSO_4 .
- 2) 0,924 Grm. gaben 0,206 Grm. CO_2 und 0,160 Grm. H_2O .
- 3) 0,409 Grm. gaben 0,245 Grm. BaSO_4 .
- 4) 0,895 Grm. gaben 0,5395 Grm. BaSO_4 .
- 5) 0,823 Grm. gaben 0,493 Grm. BaSO_4 .
- 6) 0,7815 Grm. gaben 0,179 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O .

Unter Benutzung obenstehender Formel des Salzes ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen folgende:

		Gefunden.					
	Berechnet.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba_3	411 35,52	34,99	—	35,22	35,44	35,22	—
C_6	72 6,22	—	6,08	—	—	—	6,24
H_{18}	18 1,56	—	1,92	—	—	—	1,72
O_{29}	464 40,10	—	—	—	—	—	—
S_6	192 16,60	—	—	—	—	—	—
	1157 100,00						

Das Salz ist, wie bereits erwähnt, absolut unlöslich in Wasser und Säuren, von Schwefelsäure wird es nur langsam und unvollständig zersetzt, unter Bildung von schwefelsaurem Baryt und Regeneration des Mannits. Beim Erwärmen bis 100° wird es unter Schwärzung zersetzt.

Die übrigen Salze der Mannithexaschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. Sie werden von Alkohol als ölige Substanzen gefällt, die erst bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form annehmen. Keins

der mehrsaurigen Alkohole u. d. Kohlehydrate etc. 13

derselben zeigt, wie das Barytsalz, die Neigung, in eine unlösliche Modification überzugehen.

Das Kalksalz, nach derselben Methode wie das Barytsalz dargestellt, bildet nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol ein feines amorphes Pulver, welches mit grösster Geschwindigkeit in der Luft zerfliesst. Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Calcium war 6 At. C : 3,06 At. Ca.

Diese Untersuchungen zeigen somit, dass bei der Lösung von Mannit in Chlorsulfonsäure Mannithexaschwefelsäure $(\text{HOSO}_2\text{O})_6\text{C}_6\text{H}_8$ gebildet wird.

Polarisation der Säure. Um das Drehungsvermögen der Mannithexaschwefelsäure zu bestimmen, wurde eine bekannte Menge reinen Mannits in Chlorsulfonsäure gelöst und diese Lösung mit derselben Säure zu einem bestimmten Volumen verdünnt, wonach das Drehungsvermögen der so gewonnenen Lösung mittelst eines Strobometers bestimmt wurde.

Unter Benutzung der bekannten Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha V}{l p}$ sind die Werthe folgende:

$p = 0,323$ Grm. Mannit = 1,174 Grm. Mannithexaschwefelsäure.

$V = 10$ Ccm.

$l = 1$ Dm.

$\alpha_D = + 2^{\circ}50'$.

Hieraus berechnet sich für die Hexaschwefelsäure;

$$[\alpha]_D = + 24^{\circ}6'.$$

Da, wie besondere Versuche zeigten, das Drehungsvermögen der freien Säure und ihrer Salze nicht merkbar differirten, wurde auch das Drehungsvermögen der Säure durch Polarisation des Kalksalzes bestimmt.

$p = 2,420$ Grm. Kalksalz = 1,694 Grm. Mannithexaschwefelsäure.

$V = 13,5$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 6^{\circ}20'$,

woraus

$$[\alpha]_D = + 25^{\circ}6'.$$

Die Differenz zwischen den beiden Versuchen liegt im Bereich der Beobachtungsfehler.

Mannittetraschwefelsäure.

Lässt man eine wässrige Lösung der Mannithexaschwefelsäure etwa 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, ehe sie mit kohlensaurem Baryt neutralisirt wird, oder vermeidet man nicht so sorgfältig Wärmeentwicklung beim Auflösen der Säure in Wasser, so geht die Mannithexaschwefelsäure in Mannittetraschwefelsäure über.

Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt, Filtriren und Fällen mit Alkohol erhält man das Barytsalz dieser Säure als einen im Anfange öligen Niederschlag. Diese Operationen wurden wiederholt, bis das Salz chlorfrei war, wonach es noch mit Alkohol behandelt wurde, bis es ein feinpulveriges Aussehen bekommen hatte, und darauf längere Zeit im Vacuum getrocknet. Präparate von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 1,3992 Grm. gaben 0,4465 Grm. CO_2 .
- 2) 0,969 Grm. gaben 0,511 Grm. BaSO_4 .
- 3) 0,9175 Grm. gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O .
- 4) 1,021 Grm. gaben 0,6025 Grm. BaSO_4 .
- 5) 0,8743 Grm. gaben 1,021 Grm. BaSO_4 .
- 6) 1,321 Grm. gaben 0,725 Grm. BaSO_4 .
- 7) 0,601 Grm. gaben 0,207 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O .

Hieraus berechnet sich folgender Procentgehalt:

	1. 2.	3. 4. 5.	6. 7.
Ba	34,57	34,69	32,32
C	8,70	8,80	9,38
H	—	1,82	2,09
S	—	16,04	—

Das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff und Barium ist in

Anal. 1. 2.	6 : 2,08
„ 3. 4.	6 : 2,09
„ 7. 8.	6 : 1,80

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Schwefel ist in

Anal. 3. 5.	1,01 : 2,00.

Hieraus geht somit hervor, dass die Präparate von den Analysen 1, 2 und 3, 4, 5 Barytsalze der Mannittetraschwefelsäure waren, aber dass das Präparat von Analyse 7, 8

etwas Aetherschwefelsäure von einem noch niedrigeren Grad beigemengt enthielt.

Die übrigen Salze der Mannittetraschwefelsäure gleichen dem Barytsalz. Sie sind amorph, hygroskopisch und werden in trockner Form bei 100° zersetzt.

Polarisation der Säure. Das spec. Drehungsvermögen der Mannittetraschwefelsäure kann aus folgenden beobachteten Werthen berechnet werden.

$$p = 2,836 \text{ Grm. Barytsalz} = 1,802 \text{ Grm. Säure.}$$

$$V = 10 \text{ Ccm.}$$

$$l = 2 \text{ Dm.}$$

$$\alpha_D = + 3^{\circ} 20',$$

woraus

$$[\alpha]_D = + 9^{\circ} 9'.$$

Die Tetraschwefelsäure hat somit ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen, als die Hexaschwefelsäure. Man kann auch mit dem Polariskop den gradweisen Uebergang der letzteren in die erstere verfolgen, was sich durch ein langsames Abnehmen des Drehungsvermögens kund giebt.

Dulcitriscchwefelsäure.

Durch Lösen von Dulcit in Schwefelsäure erhielt Eichler eine Aetherschwefelsäure, die nach einer Analyse des Barytsalzes ein Gemenge von Dulcitdi- und trischwefelsäure war. Die Salze waren in Wasser äusserst leicht löslich und bildeten, mit Alkohol aus der Lösung gefällt, terpentinähnliche Niederschläge.

Dulcitanpentaschwefelsäure.

Dulcit löst sich, wie die früher erwähnten Alkohole, in Chlorsulfonsäure, aber hieraus kann Dulcit nicht regenerirt werden, sondern man erhält dabei Dulcitan. Wird nämlich eine Lösung von Dulcit in Chlorsulfonsäure mit Wasser versetzt und die so erhaltene Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, nachher mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und zur Trockne verdampft, so entzieht Alkohol daraus einen unkrystallisirbaren Syrup, welcher in jeder

Beziehung dem Dulcitan gleicht. Aus diesem setzten sich nach mehreren Tagen kleine, aber wohl ausgebildete Krystalle von Dulcit ab. Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dulcit ein Molekül Wasser abgetrennt, und eine Aetherschwefelsäure des Dulcitan gebildet wird. Hierfür spricht auch die Zusammensetzung des aus der Säure dargestellten Barytsalzes.

Da die Lösung des Dulcits in Chlorsulfonsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so wurde sie in derselben Weise, wie schon bei Mannithexaschwefelsäure erwähnt, mit Wasser versetzt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, welche Operation wiederholt wurde, bis das Salz chlorfrei war.

Nach nochmaliger Behandlung mit Alkohol wurde es als ein hygroskopisches Pulver erhalten, das vor der Analyse längere Zeit im Vacuum getrocknet wurde.

- 1) 1,717 Grm. gaben 1,036 Grm. BaSO_4 .
- 2) 0,756 Grm. gaben 0,458 Grm. BaSO_4 .
- 3) 0,8748 Grm. gaben 0,242 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O .

Diese Resultate stimmen mit den für dulcitanpenta-schwefelsaures Barium ($\text{Ba}_{\frac{1}{2}}\text{OSO}_2\text{O}$) $_5\text{C}_6\text{H}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechneten Werthen überein. Da es unmöglich ist, diese Salze bei noch so langem Verweilen im Vacuum zum völlig constanten Gewicht zu bringen, so ist das Wasser nur als mechanisch gebunden anzusehen.

		Gefunden.		
	Berechnet.	1.	2.	3.
C_6	72 7,53	—	—	7,53
H_{13}	13 1,36	—	—	1,63
O_{23}S_5	528 55,26	—	—	—
$\text{Ba}_{\frac{1}{2}}$	342,5 35,85	35,47	35,62	—
	955,5 100,00			

Nach den Untersuchungen von Berthelot ist auch Dulcitan als ein fünfsäuriger Alkohol anzusehen, weil er ein Pentaacetat giebt. Hieraus folgt wieder, dass Dulcitan nicht als ein Anhydrid des Dulcits im eigentlichen Sinne angesehen werden darf, sondern als eine ungesättigte Verbindung aufzufassen ist.

der mehrsäurigen Alkohole u. d. Kohlehydrate etc. 17

Das Barytsalz ist auch in sehr concentrirter Lösung ohne merkbare Einwirkung auf die Polarisationssebene.

Hiermit ist dargethan, dass die Aetherschwefelsäuren, in richtiger Weise dargestellt, eben so genau die Säurigkeit der mehrsäurigen Alkohole zeigen, wie die Acetate.

II. Ueber die Aetherschwefelsäuren der Kohlehydrate.

Die Umsetzungsproducte der Kohlehydrate durch chemische Agentien sind im Ganzen sehr wenig studirt. Ihre Stellung im System der organischen Verbindungen lässt sich dennoch mit Sicherheit bestimmen, wenn auch ihre Constitution noch nicht experimentell festgestellt worden ist.

Seit Berthelot den Zusammenhang zwischen den Kohlehydraten und den mehrsäurigen Alkoholen nachgewiesen hat, ist die vorherrschende und best gegründete Vorstellung die, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind und zugleich einen Aldehydcomplex einschliessen. Alle bisher gesammelten Erfahrungen sprechen für eine solche Auffassung.

Von den Verbindungen der Kohlehydrate sind die Acetate die am besten gekannten. Schützenberger und Naudin¹⁾ haben aus Traubenzucker mittelst Essigsäureanhydrid ein Di-, Tri- und Tetra-Acetylderivat dargestellt, aus Rohr- und Milhzucker ein Octacetylderivat und aus den Kohlehydraten der Cellulosegruppe Triacetylderivate. A. Colley²⁾ hat mittelst Chloracetyl und Traubenzucker ein Pentaderivat dargestellt, die von ihm sog. Acetochlorhydrose, $C_6H_7O \begin{smallmatrix} (OAc)_4 \\ Cl \end{smallmatrix}$, in welcher das Chlor durch Behandlung mit Salpetersäure durch das Radical (ONO_2) ersetzt werden konnte. Von Nitraten sind wenige dargestellt worden, und diese zeigen im Allgemeinen eine mit den Acetaten übereinstimmende Zusammensetzung.

Ueber das Verhalten der Schwefelsäure zu den Kohle-

---

¹⁾ Compt. rend. 68, 814.

²⁾ Chem. Centr. 1870, S. 178, und 1873, S. 246.

18 Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren

hydraten ist nur der Versuch von Peligot im Jahre 1839 bekannt. Er löste Traubenzucker in conc. Schwefelsäure, neutralisirte mit Kreide, worauf die Lösung erst mit essigsaurem Baryt und nachher mit basisch essigsaurem Blei gefällt wurde. Die letzte Fällung wurde im Vacuum schliesslich bei 170° getrocknet. Die Analyse ergab auf 6 Atome Kohlenstoff 0,24 At. Schwefel. Es geht hieraus deutlich hervor, dass der Traubenzucker bei der Lösung eine Zersetzung erlitten hatte, wodurch Verbindungen, fällbar mit basisch essigsaurem Bleioxyd, von ganz anderer Natur als die der Aetherschwefelsäuren entstanden waren.

Ich werde im Nachstehenden die Resultate mittheilen, die ich bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate erhalten habe. Sie stimmen mit denen von Colley überein.

Ueber Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Die Kohlehydrate Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose werden mit mehr oder weniger Leichtigkeit in Chlorsulfonsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung gelöst, und hierbei entsteht, wie unten gezeigt werden soll, ein und dasselbe Produkt, nämlich Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure.

Der im Handel vorkommende, sogen. chemisch reine Traubenzucker wurde so fein wie möglich pulverisirt und im Vacuum getrocknet, wonach er bei der Analyse die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zeigte. So präparirt wurde er in kleinen Portionen in Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Lösung geschieht unter ruhiger Salzsäureentwicklung und ohne die geringste Färbung. Bei gesteigerter Concentration wird das Product dickflüssig, und die Lösung geht träger von Statten, daher sie zweckmässig durch gelindes Erwärmen unterstützt wird. Man darf jedoch die Erwärmung nicht zu sehr steigern oder zu viel Zucker auf einmal zusetzen. Es tritt dann leicht vollständige Zersetzung ein unter gewalt-samer Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung einer kohligen Masse. Die Lösung von Traubenzucker in dieser

Säure verhält sich ähnlich wie explosive Körper, derart, dass, wenn an einem Punkte Zersetzung eintritt, diese sich geschwind und unter starker Wärmeentwicklung durch die ganze Masse fortpflanzt. In derselben Weise, wenn auch in schwächerem Grade, verhalten sich die Lösungen der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure. Dem zufolge muss die Auflösung des Traubenzuckers, sowie die der mehrsäurigen Alkohole in Chlorsulfonsäure immer so geleitet werden, dass die organische Substanz in kleinen Portionen zu der Säure zugesetzt wird und nicht umgekehrt. Die so gewonnene Lösung von Traubenzucker in Chlorsulfonsäure färbt sich, wenn sie concentrirt ist, in der Regel etwas dunkel. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit krystallisirt daraus bei geeigneter Concentration eine Verbindung, zuweilen in grossen, durchsichtigen, viereckigen Prismen, oftmals doch in verworrenen Krystallmassen. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge befreit, wie früher bereits erwähnt, wobei sie vollständig farblos werden.

Dieselbe krystallisirte Verbindung wird aus einer Lösung von Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure gewonnen.

Dextrin, vorher durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, löst sich leicht in der Säure, und aus dieser Lösung krystallisirt die erwähnte Verbindung ziemlich rasch, wenn die geeignete Concentration getroffen ist.

Stärke (mit Alkohol behandelt und danach wohl getrocknet) verhält sich zu Chlorsulfonsäure in derselben Weise, wie Dextrin.

Auch Cellulose (schwedisches Filtrirpapier oder alte Leinwand durch Behandeln mit Alkalien, Säuren, Alkohol und Aether gereinigt) löst sich, wiewohl etwas schwieriger, in der Säure. Die Lösungen von Stärke und Cellulose färben sich immer undurchsichtig tiefroth. Auch aus diesen Lösungen krystallisirt nach kürzerer oder längerer Zeit die erwähnte Verbindung.

Dass diese krystallisirten Verbindungen identisch sind, lässt sich mit Sicherheit aus der gleichen Zusammensetzung

20 Claesson: Ueber die Aetherschwefelsäuren

und dem gleichen specifischen Drehungsvermögen derselben schliessen.

Die aus Traubenzucker gewonnene krystallisirte Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

- 1) 0,765 Grm. gaben 0,364 Grm. CO₂ und 0,149 Grm. H₂O.
- 2) 0,908 Grm. gaben 1,693 Grm. BaSO₄.
- 3) 1,037 Grm. gaben 0,290 Grm. AgCl und 1,913 Grm. BaSO₄.

Aus Dextrin erhaltenes Präparat gab:

- 4) 0,712 Grm. gaben 1,3385 Grm. BaSO₄.
- 5) 0,733 Grm. gaben 0,3425 Grm. CO₂ und 0,137 Grm. H₂O.

Aus Stärke gewonnenes Präparat gab:

- 6) 0,453 Grm. gaben 0,841 Grm. BaSO₄.
- 7) 0,8205 Grm. gaben 0,2655 Grm. AgCl.
- 8) 0,6165 Grm. gaben 0,280 Grm. CO₂ und 0,116 Grm. H₂O.

Aus Cellulose erhaltenes Präparat gab:

- 9) 0,9935 Grm. gaben 0,455 Grm. CO₂ und 0,192 Grm. H₂O.
- 10) 1,5395 Grm. gaben 2,842 Grm. BaSO₄.
- 11) 0,681 Grm. gaben 1,250 Grm. BaSO₄.
- 12) 0,752 Grm. gaben 0,2225 Grm. AgCl.

Folgende Tabelle giebt den aus diesen Analysen berechneten Procentgehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Chlor an.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
C	12,97	—	—	—	12,74	—	—	12,38	12,49	—	—	—
H	2,16	—	—	—	2,25	—	—	2,09	2,14	—	—	—
S	—	25,60	25,10	25,81	—	25,52	—	—	—	25,41	25,21	—
Cl	—	—	6,91	—	—	—	8,00	—	—	—	—	7,30

Das Mittel dieser Analysen ist:

C	12,64
H	2,16
S	25,44
Cl	7,41
O	52,35
	100,00

Hieraus berechnet sich das Atomverhältniss

Da die Natur des Productes eine absolute Reinigung nicht erlaubt, so ist der Ueberschuss an Schwefel als von einer Verunreinigung durch Chlorsulfonsäure oder, vielleicht richtiger, Schwefelsäure herrührend zu betrachten. Wird somit

der mehrsäurigen Alkohole u. d. Kohlehydrate etc. 21

HS_{12}O_2 abgezogen, so erhält man als Formel der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_{17}\text{S}_4\text{Cl}$. Die für diese Formel berechneten Werthe sind:

C	13,89
H	2,12
S	24,70
O	52,45
Cl	6,84

	100,00

Die Einwirkung auf polarisirtes Licht wurde in zweierlei Weise ausgeführt. Theils wurde eine gekannte Menge der Kohlehydrate in Chlorsulfonsäure gelöst, diese Lösung mit derselben Säure bis auf ein bestimmtes Volum verdünnt und dann mit einem Strobometer untersucht; theils wurde eine bekannte Menge des krystallisirten Productes unter Abkühlung in Wasser gelöst und damit auf ein bekanntes Volum verdünnt. Das angegebene Drehungsvermögen ist das Mittel aus mehreren Versuchen, von denen jeder nicht genauer als $\frac{1}{3}^\circ$ ist. Die Zahlen folgen:

0,713 Grm. Traubenzucker von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ wurde in Chlorsulfonsäure gelöst und die Lösung polarisirt:

$p = 0,713$ Grm. Traubenzucker = 1,867 Grm. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_{17}\text{S}_4\text{Cl}$.

$V = 13,5$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 19^\circ 50'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 71^\circ 30'$.

0,615 Grm. reines Dextrin wurde in Chlorsulfonsäure gelöst, und die Lösung polarisirt:

$p = 0,615$ Grm. Dextrin = 1,968 Grm. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_{17}\text{S}_4\text{Cl}$.

$V = 13,5$ Ccm.

$\alpha = + 21^\circ 15'$.

$l = 2$ Dm.,

woraus:

$[\alpha]_D = + 73^\circ 6'$.

Die Lösungen von Stärke und Cellulose konnten wegen der dunklen Farbe nicht polarisirt werden.

Die aus Dextrose und Chlorsulfonsäure erhaltene krystallisirte Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit der Vor-

22 Claesson: Ueber die Aetherschweifelsäuren

sicht, dass die Lösung sich nicht erwärmte, und unmittelbar nachher polarisirt.

$p = 1,6555$ Grm. krystallis. Product = $1,4734$ Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.

$V = 33,6$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 6^0 20'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 71^0 48'$.

Krystallisirtes Product aus Stärke wurde in derselben Weise behandelt:

$p = 2,2245$ Grm. krystallis. Product = $1,9785$ Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.

$V = 33,6$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 8^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 72^0 6'$.

Krystallisirtes Product aus Cellulose gab:

$p = 2,4535$ Grm. = $2,1835$ Grm. $C_6H_{11}O_{17}S_4Cl$.

$V = 13,5$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 19^0 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 60^0 12'$.

Das optische Drehungsvermögen dieser sämtlichen Lösungen nimmt mit der Zeit ab, wird aber nach Verlauf von etwa zwei Tagen constant. Wie ich nachher zeigen will, beruht dieses auf einer ähnlichen Dissociation, wie die bei Mannithexaschwefelsäure beobachtete. Das etwas geringere Drehungsvermögen bei dem Product aus Cellulose beruht augenscheinlich darauf, dass hier schon eine partielle Zersetzung eingetreten war.

Hieraus geht hervor, dass die aus Traubenzucker, Dextrin, Stärke und Cellulose erhaltenen krystallisirten Producte identisch sind.

Ich werde nun zu einer Discussion der rationellen Zusammensetzung dieser Verbindung übergehen.

Die Zusammensetzung des aus der Säure gewonnenen Barytsalzes sowohl, wie die Regeneration von Dextrose beim

Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure zeigt, dass das Product eine Dextrosetetraätherschwefelsäure ist.

Bei Benutzung der gewöhnlichen Formel des Traubenzuckers, in welcher ein Kohlenstoffatom eine andere Function, als die übrigen hat, und in Anbetracht der obigen Angaben über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf mehrsäurige Alkohole lässt sich schliessen, dass es die vier Kohlenstoffatome sein müssen, welche am wenigsten von dem ungleich fungirenden sechsten beeinflusst werden, die mit Schwefelsäure combinirt sind. Die chemische Constitution der Dextrosetetraschwefelsäure kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

Es fragt sich nun, in welcher Weise das in den Complex eingehende Chloratom gebunden ist. Man kann sich dies auf zweierlei Weise denken. Entweder hat das Chloratom ein Hydroxyl ersetzt, welches mit Sulfuryl, SO_2 , oder ein solches, das mit dem Complex CH verbunden ist.

Wenn man das Letztere annimmt, so wird die Verbindung analog zusammengesetzt sein, wie die von A. Colley erhaltene Acetochlorhydrose. Für diese Auffassung sprechen auch folgende Gründe.

Würde das in die Verbindung eingehende Chloratom an das Radical Sulfuryl gebunden sein, so wäre der Atomcomplex, $\text{SO}_2 \text{ Cl}$, durch eine gewöhnliche Aetherification unter Abtrennung von Wasser entstanden. Die bei den vorhergehenden Alkoholen gemachte Erfahrung lehrt aber, dass die Chlorsulfonsäure sich nur mit den einwerthigen Alkoholen zum kleinen Theil ätherificiren kann. Besagte Verbindung hält aber constant ein Atom Chlor.

Wäre das Chloratom mit SO_2 als $\text{SO}_2 \text{ Cl}$ gebunden, so würde die Verbindung ein unangegriffenes Hydroxyl ent-

24 Claesson: Ueber die Aetherschweifelsäuren

halten, was in allen vorhergehenden Fällen gegen die Erfahrung streitet.

Schliesslich müsste in Anbetracht davon, dass die Anhydride Dextrin, Stärke und Cellulose mit Chlorsulfonsäure dasselbe Product, wie Traubenzucker geben, unter Annahme eines Complexes SO_2Cl , die Chlorsulfonsäuren hydrogenisirend wirken, was von einer solchen Säure wie diese schwerlich erwartet werden kann.

Für die Annahme des Complexes SO_2Cl spricht hauptsächlich die Thatsache, dass das Chlor so lose gebunden ist, dass die aus der Säure dargestellten Salze chlorfrei sind. Andererseits gilt dasselbe von dem Chloratom in Acetochlorhydrose, welches auch lose gebunden ist.

Aus diesen eben angeführten Gründen halte ich die Verbindung für Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure von folgender Zusammensetzung:

Dextrosetetraschwefelsäure.

Wie oben gezeigt, erhält man Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure durch Lösen von Dextrose, Dextrin, Stärke und Cellulose in Chlorsulfonsäure. Diese Verbindung zerfliesst sehr rasch an der Luft. Bei Zusatz von Wasser erfolgt eine bedeutende Wärmeentwicklung, welche von einer partiellen Zersetzung der Verbindung in freie Schwefelsäure und Aetherschweifelsäuren von niedrigerem Grad herrührt. Die hieraus durch Neutralisation erhaltenen Salze sind chlorfrei. Der Atomcomplex CHCl geht somit beim Lösen der Verbindung in Wasser in CHOH über. Erwärmt man verdünnte wässrige Lösungen der Säure längere Zeit auf dem Wasserbade, so wird Traubenzucker regenerirt, was aus folgendem Versuche hervorgeht:

7,286 Grm. krystallisirte Säure, die nach der Analyse 2,115 Grm. Dextrose enthielt, wurde in Wasser gelöst, die Lösung längere Zeit erwärmt, schliesslich bis 50 Cc. verdunstet und polarisirt.

$$p = 2,115 \text{ Grm. Dextrose,}$$

$$V = 50 \text{ Ccm.}$$

$$l = 2,2 \text{ Dm.}$$

$$\alpha_D = + 5^{\circ} 15',$$

woraus:

$$[\alpha]_D = + 56^{\circ} 54'.$$

Das specifische Drehungsvermögen der Dextrose ist bekanntlich $= + 53^{\circ} 10'$.

Die Salze der Dextrosetetraschwefelsäure sind amorph und in Wasser äusserst leicht löslich. In Alkohol völlig unlöslich, werden sie von demselben aus ihrer wässrigen Lösung als terpentinhähnliche oder weiche fadenziehende Massen gefällt. Bei fortgesetzter Behandlung mit Alkohol gehen sie in ein sandiges Pulver über, das mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die verdünnten Lösungen können wenigstens ohne bedeutende Zersetzung bis zu 100° erhitzt werden, aber in trockner Form werden sie längst unterhalb dieser Temperatur zersetzt. In trockner Form werden sie sogar bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zersetzt. Diese Zersetzung geht aber sehr langsam vor sich und wird erst nach längerer Zeit durch Schwärzung des Präparates bemerkbar.

Es ist schwierig, wenn nicht unmöglich, die Salze der Tetraschwefelsäure völlig frei von ätherschwefelsauren Salzen niedrigeren Grades zu bekommen. Es ist mir nicht geglückt, ein Barytsalz darzustellen, das auf 6 Kohlenstoffatome 2 Atome Ba enthielt. Der höchste Gehalt von Barium, der gefunden wurde, war $1\frac{3}{4}$ Atome, wie folgende Analyse ergibt:

1) 0,941 Grm. gaben 0,538 Grm. $\text{BaSO}_4 = 33,62 \text{ pCt. Ba.}$

2) 0,9733 Grm. gaben 1,1357 Grm. $\text{BaSO}_4 = 16,03 \text{ pCt. S.}$

3) 0,6106 Grm. gaben 0,2259 Grm. CO_2 und 0,1188 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 10,08 \text{ pCt. C und } 2,16 \text{ pCt. H.}$

Bei Polarisirung von diesem Salz wurde für die entsprechende Säure das spec. Drehungsvermögen $+ 51^{\circ}$ erhalten.

In zwei anderen Präparaten hatte noch $\frac{1}{4} \text{ SO}_2 \text{ O Ba}_{\frac{1}{2}}$

26 Claesson: Ueber die Aetherschweifelsäuren

sich von der Verbindung abgesondert, wie folgende Analysen zeigen:

1) 1,2185 Grm. gaben 0,6795 Grm. $\text{BaSO}_4 = 32,77$ pCt. Ba.

2) 0,786 Grm. gaben 0,307 Grm. CO_2 und 0,144 Grm. H_2O .

C = 10,65 pCt., H = 2,03 pCt. Hieraus wird berechnet 6 Atome C : 1,62 At. Ba.

Dextrosetrischwefelsäure.

Lässt man die wässrige Lösung der Dextrosetetraschwefelsäure einen Tag über bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht dieselbe in Trischwefelsäure über. Die Salze dieser Säure gleichen vollständig denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. Das Barytsalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,790 Grm. gaben 0,331 Grm. CO_2 und 0,148 Grm. H_2O .

2) 0,491 Grm. gaben 0,268 Grm. BaSO_4 .

Nach der Formel $(\text{Ba}_{1/2}\text{OSO}_2\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_7\text{O} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	72	11,24	11,43
H_{11}	11	1,71	2,08
S_3O_{16}	352	54,97	—
$\text{Ba}_{1/2}$	205,5	32,08	31,96
	640,5	100,00	

Bei Polarisation dieses Salzes wurde erhalten:

p = 2,265 Grm. Salz = 1,485 Grm. Säure.

V = 13,5 Ccm.

l = 2 Dm.

$\alpha_D = + 9^\circ 30'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 43^\circ 12'$.

Es ist schon erwähnt, dass das Drehungsvermögen der Tetrasäure den ersten Tag geschwind abnimmt, dass es aber nachher constant wird. Die Ursache ist ohne Zweifel der Uebergang der Tetrasäure in Trisäure.

Die Salze der Tri-, wie der Tetraschwefelsäure zeigen die eigenthümliche Eigenschaft, dass sie erst nach längere Zeit fortgesetztem Erwärmen mit einer Lösung von über-

der mehrsäurigen Alkohole u. d. Kohlehydrate etc. 27

mangansaurem Kali oxydirt werden. Es geht hieraus hervor, was auch die Erfahrung bestätigt, dass die Aldehydgruppe von ähnlichen Oxydationsmitteln, wie dieses, nicht oxydirt werden kann, ohne dass zugleich andere Complexe einer gleichzeitigen Oxydation unterworfen werden.

Die Salze der Dextroseschwefelsäuren werden von freien Alkalien zersetzt, wobei neben anderen Producten auch schwefelsaure Salze entstehen.

Ueber die aus Inulin, Rohr- und Milchzucker hervorgehenden Aetherschwefelsäuren.

Inulin wird mit grosser Energie von Chlorsulfonsäure gelöst. Die Säure muss dabei mit Eis abgekühlt werden, sonst tritt leicht vollständige Zersetzung ein. Die so erhaltene Lösung wird bei längerem Stehen zersetzt. Doch kann, wenn die Operation vorsichtig ausgeführt wird, eine ziemlich concentrirte Lösung gewonnen werden, ohne dass tiefere Färbung oder Zersetzung eintritt.

Das hieraus in oben beschriebener Weise dargestellte Barytsalz zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

1,6715 Grm. gaben 0,9385 Grm. $\text{BaSO}_4 = 33,01$ pCt. Ba.

1,180 Grm. gaben 0,427 Grm. $\text{CO}_2 = 9,87$ pCt. C.

Das Atomverhältniss zwischen Barium und Kohlenstoff ist hiernach: 6 At. C : 1,75 At. Ba. Das Salz hat somit ganz dieselbe Zusammensetzung, wie das aus Dextrosemonochloridtetraschwefelsäure erhaltene. Man kann daraus schliessen, dass die Chlorsulfonsäure sich in analoger Weise zu Inulin oder, was dasselbe ist, zu Levulose verhält, wie zu Dextrose, und also isomere Verbindungen gebildet werden.

Die Polarisation gab folgendes Resultat:

p = 3,115 Grm. Salz = 1,972 Grm. Säure.

V = 13,5 Ccm.

l = 2 Dm.

$\alpha_D = + 3,8^0$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 11^0 30'$.

Aus der Lösung einer bekannten Menge des Salzes wurde der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die filtrirte

Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und bis auf ein bestimmtes Volum eingedampft. Die so erhaltene Lösung polarisirt negativ. Das daraus berechnete Drehungsvermögen für Levulose betrug -45° . Bekanntlich dreht reine Levulose stärker negativ, aber theils war die Zersetzung der Levuloseschwefelsäure nicht vollständig, theils nahm die Lösung beim Eindampfen eine etwas gelbe Farbe an, so dass man aus dem Versuche schliessen darf, dass Levulose mit allen ihren Eigenschaften aus der Verbindung mit Schwefelsäure regenerirt wird.

Berechnet man das spec. Drehungsvermögen für Dextrose und Levulose nach der Polarisation ihrer Aetherschwefelsäuren, so erhält man für Dextrose den Werth $205,5^{\circ}$, für Levulose $+32,5^{\circ}$. Die Differenz 173° unterscheidet sich nicht viel von der Differenz $159,5^{\circ}$ zwischen dem Drehungsvermögen der freien Dextrose und Levulose. Hieraus scheint hervorzugehen, dass beim Lösen von Dextrose und Levulose in Chlorsulfonsäure das Drehungsvermögen um gleich viele Grade nach rechts vermehrt wird.

Rohrzucker löst sich anfangs klar in Chlorsulfonsäure, aber nach einigen Stunden fängt die Lösung an, dunkel zu werden, und schliesslich wird sie zersetzt. Das aus der farblosen Lösung dargestellte Barytsalz hatte dieselbe Zusammensetzung, wie das in ähnlicher Weise aus Dextrose oder Inulin gewonnene Barytsalz.

Es ist klar, dass Rohrzucker, wie die übrigen Anhydrokohlehydrate, bei der Lösung in Chlorsulfonsäure invertirt wird, so dass ein Gemenge von Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren entsteht. Auch wurden bei der Polarisation einer Lösung von Rohrzucker in Chlorsulfonsäure Zahlen erhalten, welche ungetähr in der Mitte zwischen den für Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren erhaltenen Zahlen liegen, wie folgender Versuch zeigt.

$p = 0,627$ Grm. Rohrzucker = $1,900$ Grm. Monochloridtetraschwefelsäure.

$l = 1$ Dm.

$V = 10$ Cem.

$\alpha_D = + 6^{\circ} 45'$,

woraus: $[\alpha]_D = + 36^{\circ} 45'$.

Das Mittel zwischen dem spec. Drehungsvermögen der Dextrose- und Levuloseschwefelsäuren ist $41^{\circ} 50'$.

Milchzucker wird, wie die übrigen Kohlehydrate, leicht in Chlorsulfonsäure gelöst, und diese Lösung hat eine ziemlich grosse Beständigkeit. Wird dabei krystallisirter, also wasserhaltiger Milchzucker angewendet, so kann die Lösung nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei Anwendung von wasserfreiem Milchzucker krystallisirt die Lösung bei hinreichender Concentration zum Theil nach kürzerer oder längerer Zeit, und die von Mutterlauge in oben beschriebener Weise befreiten Krystalle zeigten sich bei näherer Untersuchung mit denen der Dextrosemonochlorid-tetraschwefelsäure identisch. Sowohl die Zusammensetzung, wie die Einwirkung auf polarisirtes Licht ist dieselbe. Schliesslich giebt die Verbindung beim Kochen mit Wasser eine Zuckerart, die dasselbe Drehungsvermögen besitzt wie Dextrose, was aus folgenden Versuchen hervorgeht.

0,503 Grm. gaben 0,229 Grm. CO_2 und 0,094 Grm. H_2O = 12,41 pCt. C und 2,07 pCt. H.

0,562 Grm. gaben 1,036 Grm. BaSO_4 = 25,31 pCt. S.

Bei der Polarisation einer wässrigen Lösung der krystallisirten Säure wurde erhalten:

$p = 1,644$ Grm. = 1,464 Grm. reiner Verbindung.

$V = 13,5$ Ccm.

$l = 2$ Dm.

$\alpha_D = + 14^{\circ} 30'$.

woraus:

$[\alpha]_D = + 66^{\circ} 50'$.

Bei Polarisation nach vorhergegangener Zersetzung durch Erwärmen mit Wasser wurde erhalten:

$p = 3,280$ Grm. = 0,952 Grm. Dextrose.

$V = 50$ Ccm.

$l = 2,2$ Dm.

$\alpha_D = + 2^{\circ} 15'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 54^{\circ} 54'$.

Die bei der Invertirung entstandene Dextrose ist somit in Dextrosemonochlorid-tetraschwefelsäure umgewandelt und herauskrystallisirt, während die Galactosetetraschwefelsäure in der Mutterlauge bleibt.

Wie bekannt, hat Fudakowsky vor mehreren Jahren in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass bei der Invertirung von Milchzucker zwei verschiedene Zuckerarten, α - und β -Galactose, entstehen. Vor etwa zwei Jahren hat er eine zweite Mittheilung über diese noch nicht abgeschlossene Arbeit veröffentlicht, nach welcher die β -Galactose als Traubenzucker angesehen wird, da sie eine mit Traubenzucker ähnliche Zusammensetzung hat und bei Behandlung mit Chlor und Silberoxyd Glukonsäure giebt. Eigenthümlicher Weise hat er das Drehungsvermögen nicht angegeben.

Die oben angegebenen Versuche bestätigen die Angaben Fudakowsky's auf's Vollständigste. Die beiden Componenten des Milchzuckers sind somit isomer, und der eine ist in allen Beziehungen identisch mit Traubenzucker.

Galactose giebt somit keine krystallisirte Aetherschweifelsäure. Da es sich aber zeigte, dass das aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhaltene Barytsalz dieselbe Zusammensetzung hat, wie der dextroseschweifelsaure Baryt, so kann in ähnlicher Weise, wie bei Levuloseschweifelsäure, gefolgert werden, dass Galactoseschweifelsäure mit Dextroseschweifelsäure isomer ist.

Hier folgt die Analyse eines Barytsalzes, welches aus der Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure erhalten wurde.

0,761 Grm. gaben 0,430 Grm. $\text{BaSO}_4 = 33,22$ pCt. Ba.

0,919 Grm. gaben 0,363 Grm. CO_2 und 0,1605 Grm. $\text{H}_2\text{O} \approx 10,77$ pCt. C und 1,93 pCt. H. Hieraus wird berechnet: 1,62 At. Ba : 6 At. C.

Eine Lösung von Milchzucker in Chlorsulfonsäure zeigte ein bedeutend stärkeres Drehungsvermögen, als die Lösung von Traubenzucker.

$p = 0,3645$ Grm. Milchzucker = 1,048 Grm. Monochloridtetraschweifelsäure.

$l = 1$ Dm.

$V = 10$ Ccm.

$\alpha_D = + 12^\circ 15'$,

woraus:

$[\alpha]_D = + 117^\circ 15'$.

Hieraus berechnet sich $[\alpha]$ für Galactosemonochloridtetraschweifelsäure zu $+ 163^\circ 6'$.

III. Bemerkungen über die chemische Constitution der Kohlehydrate.

Aus Colley's, sowie aus den vorhergehenden Untersuchungen geht hervor, dass die Glykosen fünfsäurige Alkohole sind, dass aber in diesen fünf mit einander verbundenen Alkoholcomplexen einer insofern von den anderen verschieden ist, dass er bei Behandlung mit Acetylchlorid oder Chlorsulfonsäure in ein Chlorid von negativer Natur übergeht, während die übrigen Acetate oder saure Sulfate bilden. Ich habe auch zu zeigen versucht, dass der besonders fungirende Alkoholcomplex der Aldehydgruppe am nächsten liegen oder am meisten von ihr beeinflusst sein muss. Nun liegt die Annahme nahe, dass es dieser Alkoholcomplex ist, welcher bei dem Uebergang der Glykosen in Verbindungen der eigentlichen Zucker- oder Stärkegruppe, d. h. bei der Anhydridbildung theilhaftig ist, und diese Annahme wird auch, wie es mir scheint, durch die Resultate der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrin oder Stärke in bester Weise unterstützt. Es entsteht hierbei nämlich dieselbe Verbindung, wie bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrose. Die Anhydridbildung wird somit aufgelöst, und die Chloridbildung geht in der fünften Gruppe der Alkoholcomplexe vor sich. Folgendes Schema möge hierbei benutzt werden:

Vorausgesetzt, dass die fünfte Gruppe sich bei der Anhydridbildung theilhaftig, so wird diese letztere auch leicht erklärlich. Sei es, dass die Anhydridbildung mit einem der Complexe 1, 2, 3, 4 in demselben Molekül, wie bei den Stärkearten, oder mit demselben fünften Complexe in einem zweiten Molekül vorgenommen wird, so findet die Reaction einen Ausdruck in einer der folgenden Formeln:

Waren aber bei der Anhydridbildung nur die Gruppen 1, 2, 3, 4 betheiligt, so würde die Anhydridgruppe von der Säure so aufgelöst werden, dass beide Componenten in Aetherschweifelsäuren übergehen würden, was aber nicht ohne Mitwirkung von Wasser vor sich gehen kann, eine Annahme, die bei Anwesenheit der Chlorsulfonsäure, wie es mir scheint, unhaltbar ist.

Verhält es sich aber so, wie ich hier zu zeigen versucht habe, dass es immer der fünfte Alkoholcomplex ist, welcher bei der Anhydridbildung betheiligt ist, so geht hieraus hervor, dass die Verbindung zweier oder mehrerer Glukosemoleküle zu einer allein von der Polymerisirung der Aldehydgruppen unter sich bedingt wird, und dass somit der einzige Unterschied zwischen Dextrin, Stärke und Cellulose in einer mehr oder weniger weit gegangenen Polymerisirung besteht.

Ob eine solche Polymerisirung ohne vorhergehende Anhydridbildung vor sich gehen kann, ist schwierig zu entscheiden. Es liegen dafür keine bestimmten Thatsachen vor. Allerdings könnten solche gesucht werden sowohl in dem bekannten birotatorischen Vermögen des Traubenzuckers, wie in den Veränderungen des Drehungsvermögens von Levulose und Milchsucker. Jedenfalls ist eine ähnliche Polymerisirung unbeständiger Natur. Die Dauerhaftigkeit der Polymerisirung scheint zu erfordern, dass der fünfte Alkoholcomplex durch Anhydridbildung indifferent gemacht wird.

Resumé. Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Aethylenalkohol, Glycerin, Erythrit und Mannit entstehen Aethylendischweifelsäure, Glycerintrischweifelsäure, Erythrittetraschweifelsäure und Mannithexaschweifelsäure. — Dulcit liefert Dulcitanpentaschweifelsäure.

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Kohlehydrate der Glykosegruppe entstehen wahrscheinlich isomere Verbindungen, nämlich Monochloridtetraschwefelsäuren, wenigstens ist dies der Fall bei der Einwirkung auf Dextrose, deren Aetherschwefelsäure krystallisirbar ist und folgende Zusammensetzung hat:

Bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Rohrzucker, Stärke und ähnliche Kohlehydrate werden diese erst invertirt, und dann Aetherschwefelsäuren von den dabei gebildeten Glykosen erzeugt.

Die Aetherschwefelsäuren der optisch wirksamen Alkohole und Kohlehydrate haben ein bedeutend verstärktes Drehungsvermögen nach rechts. Der Zuwachs ist derselbe oder nahe derselbe für Dextrose und für Levulose.

Fudakowsky's Angabe, dass Milchzucker ein Anhydrid von Traubenzucker und Galactose sei, ist richtig.

Die aus diesen Untersuchungen sich ergebende Zusammensetzung für Dextrose ist die gewöhnlich angenommene. Dextrin, Stärke und Cellulose geben bei vollständiger Invertirung nur Dextrose und entstehen durch Polymerisirung in der Aldehydgruppe und Anhydridbildung in dem dieser am nächsten liegenden Atomcomplex.

Die freien Aetherschwefelsäuren sind in wasserfreier Form entweder fest und krystallisirbar oder mehr oder weniger dicke Flüssigkeiten. Bei Zusatz von Wasser tritt starke Erhitzung ein, und schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine partielle Zersetzung in Alkohol und freie Schwefelsäure oder in Aetherschwefelsäure von niedrigerem Sättigungsgrade. Beim Erhitzen der wässrigen Lösungen tritt ohne Ausnahme eine vollständige Zersetzung unter Regeneration der Alkohole ein.

Die ätherschwefelsauren Salze sind entweder krystallisirbar mit allen Graden der Löslichkeit von äusserst leicht löslich bis vollständig unlöslich (einige Baryt- und Bleisalze)

34 Nencki u. Giacosa: Giebt es Bacterien oder

oder auch amorph und dann zerfliesslich. Einige existiren in beiden Formen und sind somit dimorph. Die meisten krystallisirbaren Salze enthalten Krystallwasser. In concentrirten Lösungen werden sie bei 100° mehr oder weniger rasch zersetzt, ebenso tritt Zersetzung in fester Form bei dieser Temperatur ein. Einige werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, zersetzt.

Lund, im März 1879.

Giebt es Bacterien oder deren Keime in den Organen gesunder lebender Thiere?

von

M. Nencki und P. Giacosa.

Unter diesem Titel veröffentlichen die Herren John Chiene und J. Cossar Ewart im Journ. of Anat. and Physiol. (Vol. 13, p. 448, April 1878) Versuche, auf Grund welcher sie die obige Frage mit — nein — beantworten. Wir haben durch die Publication dieser Herren uns veranlasst gesehen, dieselbe einer erneuten experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und auf Grund unserer Versuche sagen wir, entgegen den Herren Chiene und Ewart — ja, es giebt Bacterienkeime in den gesunden Geweben lebender Thiere. Dass wir zu diesem Ausspruche berechtigt sind, soll in Folgendem bewiesen werden.

Den Fachgenossen auf diesem Gebiete ist es bekannt, dass der Streit: ob Bacterien, resp. deren Keime in gesunden Geweben lebender Thiere constant vorkommen, nicht neu ist. Es ist namentlich A. Béchamp in Montpellier, welcher in den letzten 20 Jahren in einer Reihe von Publicationen das Vorkommen von Mikroccoen (von ihm Microzymas genannt) in gesunden Geweben lebender Thiere constatirte und ihre Umwandlung im todten Gewebe (en dehors de l'économie) zu Torulaformen und Stäbchen (Bacterien) beschrieb. Nach unserer Ansicht liegt aber das Falsche in den Arbeiten Béchamp's darin, dass er die Coccen (Mikrozymas) als einen nothwen-