

mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit gelb. Es verhält sich diese Substanz gegen Einfachschwefelalkalien also gerade so wie Auroaurisulfid gegen Alkalipolysulfide. Auch dieses deutet darauf hin, dass dieser Körper ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel ist; letzterer löst sich in Alkalimonosulfid, bildet Polysulfid und wirkt dann in obiger Weise auf Auroaurisulfid ein.

Wie oben erwähnt, löst sich das Goldsulfürsulfid sehr leicht in Cyankalium auf. Diese Eigenschaft giebt schliesslich das beste Mittel an die Hand, das Berzelius'sche Goldsulfid als ein Gemisch von Au_2S_2 und Schwefel erkennen zu lassen. Behandelt man den braun-gefärbten Niederschlag bei gelinder Wärme mit Cyankalium, so geht der grösste Theil desselben in Lösung und es bleibt in höchst feiner Vertheilung fast weiss eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefel zurück.

Aus obigen qualitativen wie quantitativen Versuchen geht wohl zur Genüge hervor, dass wir das Berzelius'sche Goldsulfid nicht als ein drittes Sulfid des Goldes zu betrachten haben, sondern als ein Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel. Ein Au_2S_3 ist demnach bis jetzt nicht bekannt. Nach obiger Untersuchung ist man jedoch im Stande, ein Aurosulfid, sowie ein Auroaurisulfid rein darzustellen. Dass ein Aurisulfid bis jetzt auf keine Weise erhalten werden konnte, zeugt für die leichte Reducirbarkeit der Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff, sowie für die geringe Begierde des Goldes, sich mit Schwefel zu verbinden.

563. Heinrich Kiliani: Ueber das Doppellacton der Metazuckersäure.

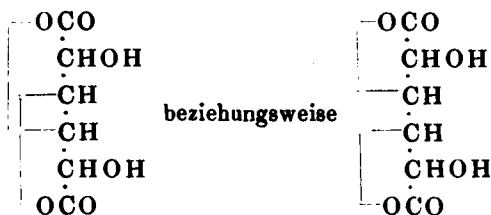
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Oxydation des Arabinosecarbonsäurelactons durch verdünnte Salpetersäure entsteht, wie ich früher mittheilte ¹⁾, in sehr grosser Menge ein neutral reagirender Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, welcher 2 Aequivalente Metalloxyd zu binden vermag und bei möglichst weit getriebener Reduction wenigstens theilweise in Adipinsäure übergeht, weshalb ich denselben als Doppell-

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.

lacton einer neuen Tetroxyadipinsäure, der Metazuckersäure, betrachtete und der wasserfreien Verbindung die Constitution

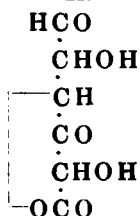
I.



zuschrieb.

Mit dieser Auffassung war jedoch sehr schwer in Einklang zu bringen das auffallende Verhalten der Substanz zu Alkali und zu Fehling's Mischung: Die beim Erhitzen mit ersterem Reagens sofort eintretende Rothfärbung und die intensive Reduction der alkalischen Kupferlösung schienen vielmehr das Vorhandensein einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe anzudeuten. Da nun die oben angeführte empirische Formel auch dem Lacton einer Ketonaldehydsäure von folgender Constitution zukäme:

II.



und da die Bildung eines derartigen Körpers bei der Oxydation der (nicht reducirenden) Arabinosecarbonsäure immerhin denkbar wäre, hielt ich es für geboten, eine eingehendere Untersuchung der fraglichen Substanz durchzuführen, um wenn möglich eine bestimmte Entscheidung zu Gunsten der einen oder der anderen Auffassung zu treffen.

Einwirkung von Ammoniak.

Uebergiesst man das Oxydationsproduct des Arabinosecarbon-säurelactons mit gewöhnlichem wässrigem Ammoniak, so löst es sich rasch auf; alsbald beginnt aber unter fühlbarer Wärmeentwicklung und schwacher Gelbfärbung der Flüssigkeit die Abscheidung eines weissen Krystallpulvers, welches durch Waschen mit kaltem Wasser und Trockenpressen sofort analysenrein erhalten wird. Das luft-trockene Product reagirt neutral, es färbt sich bei 170° gelb, dann

braun und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 189—190°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{12}O_6N_2$:

0.4934 g lieferten 1.0594 g Platinsalmiak.

	Berechnet	Gefunden
N	13.46	13.57 pCt.

Dasselbe entsteht also durch einfache Addition nach der Gleichung:



und durch sein Verhalten zu Alkali wird es als Diamid der Metazuckersäure charakterisirt. Kocht man nämlich 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Kalihydrat und verdampft dann auf dem Wasserbade, so erhält man einen farblosen, neutral reagierenden Syrup, welcher bei kräftigem Umrühren krystallinisch erstarrt, und dessen wässrige Lösung Fehling's Mischung nicht mehr reducirt. Wenn die Verbindung $C_6H_6O_6$ die oben unter II aufgeführte Constitution besitzen würde, wäre jedenfalls ein Molekül Ammoniak an die Aldehydgruppe getreten; dann müsste aber letztere bei der Einwirkung des Alkalis regenerirt werden und sich durch eintretende Rothfärbung bzw. Reduction der Kupferlösung zu erkennen geben. Keines von beiden ist jedoch der Fall; das Diamid wird offenbat glatt in das neutrale Kalisalz der Metazuckersäure verwandelt, und so spricht dieses Resultat entschieden für die Annahme zweier Lactongruppen im Ausgangsmateriale.

Bezüglich der Krystallform des Diamids verdanke ich Hrn. Prof. Haushofer folgende Mittheilung ¹⁾:



Mikroskopische, aber sehr scharf ausgebildete tafelförmige Krystalle des monoklinen Systems, welche sich auffassen lassen als die Combination des Prisma mit vorwaltender basischer Fläche. Der ebene spitze Winkel der letzteren = α wurde zu 72° gemessen. Im convergenten polarisirten Lichte erscheint das Interferenzbild einer optischen Axe auf der basischen Fläche, symmetrisch orientirt aber etwas excentrisch (im stumpfen Winkel β).

Die Lösung des neutralen Kalisalzes giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium weisse, flockige, in überschüssigem Kalisalz leicht lösliche Niederschläge, welche in Wasser zwar sehr schwer löslich sind, aber doch durch Auswaschen nicht gereinigt und ebenso wenig umkrystallisirt werden können.

¹⁾ Sowohl das Diamid der gewöhnlichen Zuckersäure als auch jenes der Schleimsäure sind bekannt; beide besitzen aber nach den Angaben von Heintz (Pogg. Ann. 106, 97) bzw. Malaguti (Compt. rend. 22, 854) andere Krystallform und anderen Schmelzpunkt wie der von mir erhaltene Körper.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Wird 1 Theil des festen Doppellactons in eine kalte Auflösung von 1 Theil salzsaurem Phenylhydrazin und $1\frac{1}{2}$ Theilen essigsaurem Natrium in 10 Theilen Wasser eingerührt, so löst sich ersteres zunächst bis auf einen ganz kleinen Rest auf; nach wenigen Minuten beginnt eine Krystallisation (farblose, mikroskopische, lang gestreckte Blättchen) und nach ca. 20 Minuten ist die ganze Mischung zu einem dicken Brei erstarrt. Die Krystalle werden durch Absaugen, Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus der zehnfachen Gewichtsmenge heissen Wassers gereinigt. Sie reagiren neutral und sind in Wasser und in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei Kochhitze dagegen sehr leicht löslich. Erhitzt man das reine, lufttrockene Präparat rasch im Capillarröhrchen, so färbt es sich gegen 185° gelb und schmilzt bei $190-192^{\circ}$ unter Zersetzung. Die Resultate der Analyse sprechen für die Formel $2C_{12}H_{14}O_6N_2 + H_2O$.

I. 0.2903 g verloren bei 100° 0.0097 g Wasser.

II. 0.2178 g lieferten 0.395 g Kohlensäure und 0.1039 g Wasser.

III. 0.2725 g lieferten 24.2 ccm Stickstoff bei 17° C. und 708 mm.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	3.09	3.34 pCt.
C	49.48	49.45 »
H	5.15	5.28 »
N	9.62	9.57 »

Somit hat auch hier Addition ohne gleichzeitigen Wasseraustritt stattgefunden:



d. h. das Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure verhielt sich wieder wie ein Lacton und nicht wie ein Aldehyd; auffallend ist nur die grosse Leichtigkeit, mit welcher sich die Vereinigung vollzieht ¹⁾. Der vorhin beschriebene Körper ist demnach als Monophenylhydrazid des Metazuckersäurelactons zu betrachten, und diese Ansicht wird bestätigt durch sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und Oxydationsmitteln. Man erhält in schönster Weise die von Bülow ²⁾ aufgefundene Reaction der Säurehydrazide.

Aus der nach obiger Vorschrift bereiteten Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin, essigsaurem Natrium und Doppellacton kann man aber noch ein anderes Derivat der Metazuckersäure gewinnen, wenn man die frisch hergestellte Lösung sofort in kochendes Wasser bringt. Innerhalb 10—15 Minuten krystallisirt eine grosse Menge von gelblichweissen, mikroskopischen, wetzsteinförmigen Blättchen aus, welche zum Unterschiede von dem Monophenylhydrazid

¹⁾ Vergl. Wislicenus, diese Berichte XX, 401.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

selbst in kochendem Wasser oder Alkohol äusserst schwer löslich sind. Das durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigte und über Schwefelsäure getrocknete Product färbt sich gegen 210° gelb und schmilzt bei $212-213^{\circ}$ unter Zersetzung. Die Analyse ergibt die Formel $C_{18}H_{22}O_6N_4$.

I. 0.1927 g gaben 0.3873 g Kohlensäure und 0.1003 g Wasser.

II. 0.1596 g gaben 22ccm Stickstoff bei $24^{\circ}C$. und 725 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	54.80 pCt.
H	5.64	5.75 „
N	14.35	14.66 „

Sonach liegt das Diphenylhydrazid der Metazuckersäure vor; die farblose Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid ebenfalls roth bezw. blauviolett gefärbt.

Einwirkung von Natriumamalgam.

Nachdem alle bisher durchgeführten Reactionen für die Annahme einer doppelten Lactonbildung in dem Untersuchungsobjecte entschieden hatten, nachdem ich weiter noch constatirt hatte, dass Brom bei gewöhnlicher Temperatur, Hydroxylamin, sowie fuchsinschweifige Säure auf dasselbe nicht reagiren, versuchte ich noch die Einwirkung des Natriumamalgams in der Erwartung, eine Tri- oder Dioxyadipinsäure zu erhalten, falls wirklich ein Doppellacton vorliegt, oder wieder zur Arabinosecarbonsäure zurück zu gelangen, falls die Eingangs aufgestellte Formel II die richtige wäre. Das Resultat war jedoch ein gänzlich unerwartetes und im höchsten Grade überraschendes.

Zu einer Auflösung von 12 g des reinen Doppellactons in 300 g Wasser ¹⁾ wurde dreiprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen gebracht und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Lösung nie alkalisch wurde. Ungefähr 200 g Amalgam wurden äusserst rasch und energisch ohne nennenswerthe Wasserstoffentwicklung verbraucht; innerhalb 5 Tagen wurden dann noch 200 g angewendet, welche jedoch nur äusserst träge und unter steter langsamer Gasentwicklung zersetzt wurden. Am Schlusse des Versuches reducirte die Flüssigkeit noch alkalische Kupferlösung. Sie wurde auf 500 ccm verdünnt, in einem Theile derselben die Schwefelsäure, in einem zweiten der Gehalt an Natrium bestimmt, hierauf die Hauptportion mit der berechneten Menge von Schwefelsäure versetzt, um sämmtliches Natrium in neutrales Sulfat zu verwandeln, und eingedampft. Nach Entfernung des Sulfats durch Alkohol concentrirte ich die alkoholische Lösung zuerst durch Destillation, schliesslich durch Eindampfen und erhielt so einen hellroth gefärbten, stark sauren

¹⁾ Die frühere Angabe, wonach sich das Doppellacton in ca. 8 Theilen Wasser lösen sollte, beruht auf einem Versehen. Es soll heissen 18 Theile Wasser.

Syrup, aus welchem sich bei 24stündigem Stehen über Schwefelsäure eine beträchtliche Menge (ca. 2 g) von kleinen Kryställchen abschied. Letztere wurden durch Anrühren der Masse mit wenig absolutem Alkohol, rasches Absaugen und Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge befreit und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt. Man gewinnt auf diese Weise farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln, bezw. sehr kleine Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 165° schmelzen, neutral reagiren, weder Metallcarbonate zu zersetzen, noch alkalische Kupferlösung zu reduciren vermögen und die Formel $C_6H_{14}O_6$ besitzen:

- I. 0.1564 g lieferten 0.2242 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.
 II. 0.1633 g » 0.2343 g » » 0.1129 g »

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	39.55	39.06	39.13 pCt.
H	7.69	7.92	7.65 »

Die Substanz hat ferner schwach süssen Geschmack und löst sich in ca. 6 Theilen Wasser von 16°, besitzt also alle Eigenschaften des Mannits.

Aus der stark sauren Mutterlauge desselben konnte ich bisher keine analysirbare Substanz gewinnen. Das Verhalten des Syrups zu den Oxydhydraten der alkalischen Erden weist darauf hin, dass derselbe das Lacton einer zweibasischen Säure, vielleicht in der Hauptsache unangegriffen gebliebene Metazuckersäure, enthält ¹⁾.

Da es nun a priori keinem Zweifel unterliegen kann, dass sich in dem Oxydationsproducte des Arabinosecarbonsäurelactons mindestens ein Carboxylrest befindet, nämlich derjenige, der schon in der Arabinosecarbonsäure vorhanden war, so zwingt die besprochene Bildung von Mannit zu dem Schlusse, dass in dem gegebenen Falle durch das Natriumamalgam bestimmt ein Carboxyl in Carbinol verwandelt wird, und nachdem dies festgestellt wurde, besteht kein Hinderniss mehr, anzunehmen, dass bei dieser Reaction zwei Carboxyle gleichzeitig jene Umwandlung erleiden. Es ist vielmehr im höchsten Grade wahrscheinlich, dass eine solche weitgehende Reduction überhaupt nur deshalb erfolgt, weil die Verbindung $C_6H_8O_6$ zwei Carboxylreste in so eigenartiger Combination enthält ²⁾. Und letzteres Moment bildet nach

¹⁾ Durch anhaltendes Erhitzen des Doppellactons mit Wasser oder wiederholtes Eindampfen seiner Lösung erhält man einen stark sauren Syrup von ähnlichen Eigenschaften wie der obige.

²⁾ Ich werde übrigens in nächster Zeit auch die Einwirkung des Natriumamalgams auf neutral gehaltene Lösungen einfacher, sauerstoffreicher Lactone studiren. Betreffs der Reduction in saurer und alkalischer Lösung s. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 208, 110; Scheibler, diese Berichte XVI, 3011; Kiliani, diese Berichte XVIII, 2518.

meinem Dafürhalten auch den Schlüssel zur Erklärung des auffallenden Verhaltens der Verbindung zu fixem Alkali, bezw. alkalischer Kupferlösung. Das Oxydationsproduct der Arabinosecarbonsäure ist wirklich ein Doppellacton, das sich aber seiner eigenthümlichen Constitution wegen sehr reactionsfähig und in Folge dessen auch sehr labil erweist, so dass es unter dem Einflusse eines fixen Alkalis schon bei niedriger Temperatur entweder eine Umlagerung oder vielleicht direct eine Reduction zu einem aldehydartigen Körper erfährt.

München, den 5. October 1887.

564. S. M. Losanitsch: Analysen der serbischen fossilen Kohlen.

[Auszug aus der Mittheilung der serbischen gelehrten Gesellschaft.]

(Eingegangen am 12. October.)

Die fossile Kohle ist in Serbien sehr verbreitet und ist auch massenhaft an vielen Orten aufgeschlossen. Diese Kohlen sind von der tertiären bis zur Steinkohle-Periode von Alters her nachgewiesen. Obgleich in Serbien die Kohle in sehr mächtigen Flötzen auftritt, so liegt trotzdem der Kohlenbergbau hier in Serbien noch in den ersten Anfängen, also noch sehr wenig entwickelt. Gegenwärtig sind nur einige Kohlengruben in beständigem Betriebe, und von dort aus wird die gewonnene Kohle vorläufig fast nur im Lande verbraucht. Man hat auch an einigen Orten versucht, die aufgeschlossene Kohle zu exportiren, aber wegen Mangel an Absatz hat man die Gewinnung aufgeben müssen. Ferner hat man an vielen Orten die durch die Natur entblösten Flötze untersucht, um die Mächtigkeit, Verbreitung, Streichen und Fallen zu bestimmen, aber durch sehr mangelhaft geleitete Schurfarbeit dieser Art ist man zu keinem positiven Resultate gelangt, wozu auch die nöthige Ausdauer gefehlt hat. Solche Untersuchungen führten natürlich zu einer ganz oberflächlichen Kenntniss der Kohlenflötze. Zuletzt sind auch eine grosse Anzahl von Orten bekannt, wo man nur das Ausgehende der Kohlenflötze verschiedener Alter kennt.

Ich habe alle Kohlen von bergmännisch wichtigeren Punkten untersucht; diese Analysen erlaube ich mir in der beigegeführten Tabelle mitzutheilen. Die ersten fünf Columnen dieser Tabelle geben die Resultate der Elementaranalysen der Kohlen; die sechste und siebente Columnne, welche mit »flüchtig« und »Koks« bezeichnet sind, bedeuten