

Je suis porté à croire que même les Ph. quæsita et ~~corbuloides~~ de M. Michelotti ne sont encore que des variétés individuelles de cette espèce polymorphe.

**13. Pholadomya Meriani**, May., 1853, Verzeichn. foss. Mollusk. Mollasse (Mittheil. bern. naturf. Gesellsch., p. 79). — Ph. pectinata, Mér., ms. (non Ag.). — Ph. Greppini, Dsh., Anim. s. v. foss. Paris, 1, p. 277. — Ph. arcuata, Lam. sec. Nichti, Etud. Mioc. inf., p. 56 ?

Cette espèce n'a pas encore été figurée, et, comme sa synonymie est assez compliquée et manque encore de clarté, il serait fort utile d'en donner une bonne figure.

Mes exemplaires n'ont pas tout-à-fait la forme du Ph. nuda d'Agassiz; ils portent, en outre, des côtes nombreuses et persistantes; il m'est donc encore impossible d'admettre qu'ils appartiennent à cette espèce.

---

## Mittheilungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium Zürich.

---

### VII. Ueber die Einwirkung von Chloracetyl auf Zuckersäureäther,

von

Dr. A. Baltzer.

---

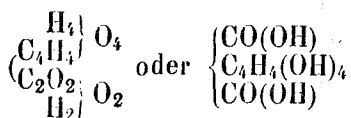
Vor einigen Jahren wandte Wislicenus<sup>1)</sup> die Einwirkung des Chloracetyls auf die neutralen Aether mehräquivalentiger Säuren zur Ermittlung der Anzahl in ihnen enthaltener, durch negative Radikale

---

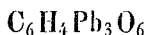
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 175.

ersetzbarer Wasserstoffatome an. Er gewann auf diesem Wege, ausser dem Acetylmilchsäureäther, den Acetyloäpfelsäureäther, Diacetyloweinsäureäther und Acetylocitronensäureäther, während A. Werigo den Tetracetyloschleimsäureäther darstellte.

Wie die Schleimsäure, so ist auch die ihr isomere Zuckersäure als eine zweibasische sechswalente Säure



zu betrachten, wofür namentlich das von Heintz dargestellte Bleisalz



zu sprechen scheint. In diesem Falle sollte auch ihr neutraler Aether sich in ein vierfach acetylisirtes, dem Tetracetyloschleimsäureäther von Werigo isomeres Derivat überführen lassen.

Hr. Prof. Wislicenus hatte bereits früher, als er versuchsweise Chloracetyl auf den neutralen Zuckersäureäther einwirken liess, die Bildung einer krystallinischen Verbindung beobachtet. Auf seinen Wunsch übernahm ich das Studium der Frage und theile in Folgendem die ersten Resultate meiner Untersuchung mit.

### 1. Einwirkung von Acetylchlorür auf Zuckersäureäther.

Der Zuckersäureäther wurde nach dem von Heintz angegebenen Verfahren dargestellt und im krystal-

linischen Zustand mit mehr als 4 Moleculen Acetylchlorür im Kölbchen übergossen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure die Reaction ein und vollendet sich leicht durch schwaches Erhitzen des Kölbchens.

Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines feinkrystallinischen Körpers ab, während die Hauptmasse des Zuckersäureäthers in ein mit Wasser nicht, wohl aber mit Alkohol mischbares Oel verwandelt wird. Es gelingt leicht, beide durch letzteres Lösungsmittel, von welchem der krystallinische Körper in der Kälte nicht aufgenommen wird, zu trennen.

Der krystallinische Körper wurde aus kochendem Alkohol mit Hilfe des Plantamour'schen Trichters umkrystallisirt.

Er scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung sehr schnell in Nadelchen ab, die in allen Farben glitzern. Beim Erhitzen sind dieselben nicht unzersetzt schmelzbar.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1757 Grm. lieferten 0,0626 Grm. Wasser (0,006956 Grm. Wasserstoff) und 0,3006 Grm. Kohlensäure (0,081982 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,1550 Grm. lieferten 0,0544 Grm. Wasser (0,006044 Grm. Wasserstoff) und 0,2648 Grm. Kohlensäure (0,072218 Grm. Kohlenstoff.)

III. 0,1663 Grm. lieferten 0,0591 Grm. Wasser (0,006567 Grm. Wasserstoff und 0,2835 Grm. Kohlensäure (0,077318 Grm. Kohlenstoff).

Hieraus berechnet sich die Formel  $C_{10}H_{10}O_8$

	berechnet		gefunden			Mittel
			I.	II.	III.	
C <sub>10</sub>	120	46,51	46,66	46,59	46,49	46,58
H <sub>10</sub>	10	3,88	3,98	3,90	3,95	3,94
O <sub>8</sub>	128	49,61	—	—	—	49,48
		<u>100,00</u>				<u>100,00</u>

Seiner Formel nach scheint dieser neue Körper ein Einwirkungsprodukt von Chloracetyl auf die dem neutralen Zuckersäureäther wohl stets in gewisser Quantität beigemengte, durch Einwirkung von Wasser aus ihm entstandene Zuckersäure zu sein und könnte seine Bildung vielleicht durch die Gleichung  $C_6H_{10}O_8 + 2(C_2H_3O)Cl = C_{10}H_{10}O_8 + 2HCl + 2H_2O$  oder, da das gebildete Wasser sicher auf überschüssiges Chloracetyl einwirkt, wohl besser durch  $C_6H_{10}O_8 + 4(C_2H_3O, Cl) = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$  ausgedrückt werden, wobei überdiess, da ein starker Ueberschuss von Acetylchlorür vorhanden war, auch Essigsäureanhydrid gebildet werden kann.

Da bisher nur geringe Quantitäten dieser krystallinischen Substanz gewonnen wurden, so war es mir noch nicht möglich ihre sonstigen Eigenschaften und Umsetzungsweisen, aus denen ein Schluss auf ihre Constitution gezogen werden könnte, zu untersuchen. Ich bin jedoch gegenwärtig damit beschäftigt, durch Einwirkung von Chloracetyl auf reine Zuckersäure diesen Stoff, behufs genauerer Untersuchung, in wozmöglich grösserer Quantität darzustellen und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Aus der in Alkohol und Aether löslichen öligen Flüssigkeit liess sich leider ein zur Analyse tauglicher Körper trotz jahrelangem Stehen über Schwefelsäure

und monatelangem Verweilen im Vacuum nicht abscheiden. Bei der Destillation erfolgt Zersetzung, die verschiedenen Lösungsmittel lösen entweder gar nichts oder Alles auf, die Analyse ergab keine Formel. Möglicherweise ist der Tetracetylozuckersäureäther in dieser öligen Substanz enthalten, aber verunreinigt mit anderen nicht von ihm trennbaren Stoffen (Essigsäureanhydrid?).

## 2. Einwirkung von Acetylchlorür auf die Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers.

Die Darstellung des Tetracetylozuckersäureäthers, welche nach der oben mitgetheilten Methode nicht möglich war, gelang durch eine kleine Modification des Verfahrens.

Um die Bildung von Zuckersäure aus dem Aether zu verhüten, wurde nicht der Aether selbst, sondern die leicht rein zu erhaltende Chlorcalciumverbindung desselben benutzt, deren sich Heintz zur Aetherbereitung bediente.

Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass der krystallinische Chlorcalcium-Zuckersäureäther von Chloracetyl in der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller unter Chlorwasserstoffentwicklung angegriffen wird, liess ich 50 Grm. desselben mit etwas mehr als der gleichen Menge Chloracetyl in einem Kölbchen auf einander einwirken. Dasselbe stand, um die Verdunstung des Chloracetyls möglichst zu verhüten, mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung.

Die Reaktion wurde zunächst so weit als mög-

lich bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, nach mehrtägigem Stehen indessen durch Erwärmung im Wasserbade vollendet. Der Inhalt des Kölbchens hatte sich dabei in eine homogene Masse von gummiartigem Aussehen verwandelt, welche nach der Extraction mit absolutem Aether einen in Wasser und Alkohol löslichen Rückstand von Chlorcalcium hinterliess. Erst nach 16 maligem Extrahiren mit Aether war sie vollständig erschöpft.

Die vereinigten, bräunlich gefärbten, ätherischen Auszüge wurden nunmehr abdestillirt. Es hinterblieb ein gefärbtes Oel von aromatischem Geruch, welches unter der Luftpumpe über Schwefelsäure nach und nach eine krystallinische Masse absetzte. Dieselbe wurde durch Abpressen vom Oele getrennt, welches bei sehr langem Stehen ebenfalls noch zum Theil erstarrte.

Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte krystallinische Masse war der erwartete Tetracetylozuckersäureäther.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1992 Grm. lieferten 0,1074 Grm. Wasser (0,011933 Grm. Wasserstoff) und 0,3619 Grm. Kohlensäure (0,098700 Grm. Kohlenstoff).

II. 0,2500 Grm. lieferten 0,1420 Grm. Wasser (0,0158 Grm. Wasserstoff) und 0,4586 Grm. Kohlensäure (0,12507 Grm. Kohlenstoff).

III. 0,2105 Grm. Substanz lieferten 0,1114 Grm. Wasser (0,012378 Grm. Wasserstoff) und 0,3821 Grm. Kohlensäure (0,104209 Grm. Kohlenstoff).

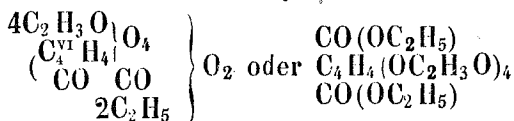
Die Zusammensetzung des neuen Aethers

		wurde gefunden			Mittel	
		I.	II.	III.		
C <sub>18</sub>	216	49,77	49,53	50,04	49,55	49,71
H <sub>26</sub>	26	5,99	5,99	6,28	5,88	6,05
O <sub>12</sub>	192	44,24	—	—	—	44,24
		<u>100,00</u>				

Die Formel C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub>, d. h. eines Triacetylzuckersäureäthers, würde erfordern 48,98 % C; 6,12 % H; 44,90 % O.

Eine Spaltungsanalyse, wie sie Wislicenus mit gutem Erfolg zur Feststellung der Zusammensetzung der acetylisirten Aether der Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure anwandte, liess sich mit dem Tetracetylzuckersäureäther nicht wohl durchführen, weil beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung einer braunen Schmiere tiefer greifende Zersetzungen eintraten, was nach dem bekannten Verhalten der leicht zersetzbaren Zuckersäure schon von vorn herein vermuthet werden konnte.

Der neue vierfach acetylisirte Zuckersäureäther



ist geruchlos und von bitterm Geschmack. Er scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen prismatischen, aus Alkohol in weit grösseren tafelförmigen Krystallen ab. Dieselben sind farblos, durchsichtig und zeigen deutlich die Combination des klinorhombischen Systems:



In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, in warmem Wasser schmilzt er zu einer klaren Flüssig-

keit, ebenfalls ohne sich zu lösen. Von heissem Alkohol wird er sehr leicht, von kaltem etwas weniger leicht aufgenommen; in gleicher Weise verhält er sich gegen Aether. Er schmilzt bei  $61^{\circ}$ , bleibt längere Zeit hindurch auch beim Erkalten noch zähflüssig, krystallisirt aber, mit einem Kryställchen zusammengebracht, von diesem aus ziemlich leicht in radialer Anordnung.

---

### VIII. Notiz über die Einwirkung von Chloracetyl auf Anissäure,

von

Dr. A. Baltzer.

Wenn die Anissäure nach Saytzeff<sup>1)</sup> als Methylparoxybenzoesäure zu betrachten ist, so ist vorauszusehen, dass bei der Behandlung mit Acetylchlorür das Säureradical nicht für Wasserstoff, sondern höchstens für Methyl unter Bildung von Chlormethyl und Acetyloparoxybenzoesäure wird eintreten können.

Als ich die Einwirkung von Chloracetyl auf Anissäure versuchte, war obige Deutung der Anissäure noch nicht veröffentlicht.

Ich erhielt im zugeschmolzenen Glasrohr, nach dem Erwärmen auf  $100 - 120^{\circ}$ , ohne jede bemerkbare Bildung eines Gases beim Umkrystallisiren aus Alkohol, einen krystallinischen Körper vom physikalischen Habitus der Anissäure. Er zeigte dieselben Löslich-

---

<sup>1)</sup> Centralbl. 1864, 1.