

Methode empfiehlt sich besonders beim Arbeiten im grösseren Maassstabe und kann gewiss auch in andern ähnlichen Fällen mit Vortheil Anwendung finden.

48. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 9. Februar.)

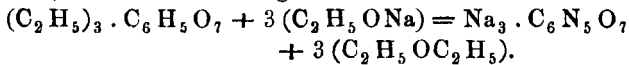
XX. Ueber das Verhalten der Citronensäure gegen Natrium.

Unter dem Namen von Hydrocitronensäure ist im Jahre 1866 (vergl. Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 709) von Hrn. Kämmerer eine Säure beschrieben worden, die, um 2 Wasserstoffatome reicher als die Citronensäure, aus dieser beim Behandeln ihrer Lösung in absolutem Alkohol mit Natrium erhalten wurde. Schon lange ist mir aus rein theoretischen Gründen die Existenz einer solchen Hydro-säure, ebenso wie die Fähigkeit der Citronensäure, durch directe Addition 2 Wasserstoffatome aufnehmen zu können, höchst zweifelhaft erschienen; da aber Hr. Kämmerer sich später (vergl. Ann. Chem. u. Pharm. 148, 294) nochmals ausdrücklich vorbehielt, in einer nachfolgenden Mittheilung über die neue Säure eingehender zu berichten, so hat mich die Erwartung, uns von Hrn. Kämmerer selbst den nöthigen Aufschluss über diese eigenthümliche Säure gegeben zu sehen, bis jetzt immer davon abgehalten, Controlversuche über diesen Gegenstand anzustellen. — Als ich aber im verflossenen Herbst mit Hrn. Roennefahrt eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureaether unternahm und wir dabei zu anfangs sehr auffallenden Reactionen gelangten, da schien es mir geboten, die von Hrn. Kämmerer beschriebene Reaction näher in Augenschein zu nehmen. Unsere Versuche haben auf das entschiedenste bewiesen, dass eine Hydrocitronensäure nicht existirt.

Wenn man die Lösung von 1 Mol. entwässerter Citronensäure in absolutem Alkohol mit 3 Mol. Natrium versetzt, so treten genau die Erscheinungen ein, wie sie Hr. Kämmerer beschrieben hat, nur ist von ihm dabei übersehen, dass sich ununterbrochen, bis alles Natrium zersetzt ist, Wasserstoffgas entwickelt. Wir haben den Wasserstoff durch Anwendung passender Apparate aufgesammelt, und seine Menge dem verwendeten Natrium äquivalent gefunden. (Bei Anwendung von 2.3 Grm. Natrium z. B. erhielten wir über 1 Liter Gas, berechnet: 1.116 Liter.) Erwärmt man, nachdem alles Natrium verschwunden ist, die breiartige Masse, so destillirt zunächst Aethylaether, später natürlich Alkohol über,

und in dem Rückstand befindet sich alle, in den Versuch eingeführte Citronensäure unverändert in Form des reinen Natronsalzes, und dieses giebt, wenn vollständig neutral, mit Eisenchlorid keine Spur eines gelben Niederschlags, wie ihn Hr. Kämmerer beschrieben hat. Hr. Roennefahrt hat übrigens auch die nach dem Versuch resultirende Citronensäure mehrmals quantitativ bestimmt und z. B. einmal bei Anwendung von 2.5 Grm. entwässerter Citronensäure nach dem Versuch 6.52 Grm. reines citronensaures Silber erhalten, während 2.5 Grm. Säure 6.57 Grm. Silbersalz entsprechen.

Der Verlauf der Reaction ist also einfach der folgende. Zunächst wirkt das Natrium auf den absoluten Alkohol und bildet unter Wasserstoffentwicklung Natriumalkoholat, und dieses setzt sich sofort mit dem Citronensäureaether zu Aethyläther und citronensaurem Natron um, nach der Gleichung:



So klar und natürlich diese Erklärung erscheinen muss, so schwer war es andererseits, eine Aufklärung dafür zu finden, was es nun eigentlich für eine Substanz gewesen ist, die Hr. Kämmerer unter Händen hatte, und die er für die Hydrosäure gehalten hat. Durch einen glücklichen Zufall sind wir in den Stand gesetzt, jetzt auch hierüber Aufschluss geben zu können. Hr. Kämmerer verfuhr nämlich (l. c.) zur Isolirung seiner Säure so, dass er, nach beendeter Zersetzung des Natriums, das breiige Natronsalz in Wasser löste, mit essigsaurem Blei fällte und dann das gereinigte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Dampfte er nun die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ein, so erhielt er die in Aether und Alkohol unlöslichen Krystalle, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung gab, und die er, ohne sie analysirt zu haben, als die neue Säure ansprach. Ich hatte, um Nichts zu versäumen, Hrn. Roennefahrt bei einigen Versuchen genau nach diesem Verfahren arbeiten lassen, ohne jedoch etwas anderes als Citronensäure zu erhalten: da endlich, als der Versuch noch einmal wiederholt wurde, stellten sich die so lange gesuchten Krystalle mit den eben angegebenen Eigenschaften ein. Aber schon bei ganz oberflächlicher Prüfung erkannten wir sie als ein saures citronensaures Bleisalz, wie es sich gar leicht bildet, wenn man das gefällte, neutrale Bleisalz beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff nicht gut zerreibt. Es bilden sich dann leicht Klumpen, die aussen natürlich aus Schwefelblei bestehend, im Innern unverändertes Bleisalz enthalten, und wenn man nun, nach dem Uebersättigen mit Schwefelwasserstoffgas, erhitzt, so zerfallen diese Klumpen allmählig und während das Gas entweicht, löst die freie Citronensäure das unveränderte, neutrale Salz unter

Bildung von krystallisirbarem, sauerem Salz auf. Einer weiteren Illustration wird es wohl nicht bedürfen, um zu beweisen, dass die Hydrocitronensäure Kämmerer's nichts weiter, als ein saueres Bleisalz der Citronensäure ist.

Das genauere Studium der von Hrn. Löwig entdeckten Desoxal-säure, mit dem ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stern schon seit einiger Zeit beschäftigt bin, war es, welches mich veranlasste, Versuche über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäure-aether in Gemeinschaft mit Hrn. Roennefahrt zu unternehmen. Die Erwartung, dabei einer ähnlichen Reaction, wie der der Desoxal-säurebildung aus Oxalaether, zu begegnen, lag nahe. Unsere Untersuchungen, die dem Abschluss nahe sind und in Kürze ausführlicher publicirt werden sollen, haben diese Erwartung jedoch nicht bestätigt: Eine Reduction der Citronensäure findet auch in diesem Falle nicht statt, überhaupt wirkt bei absolutem Abschluss von Wasser Natriumamalgam auf den Citronensäureäther gar nicht ein. Andererseits ist es uns aber bei diesen Versuchen gelungen, dadurch, dass wir den Wasserzutritt sehr langsam und nur in bestimmten Grenzen gestatteten, eine Aethylgruppe nach der anderen durch Natrium zu ersetzen, und so die bis jetzt noch unbekanntes Diaether- und Monoaether-Citronensäuren darzustellen. Beide Säuren sind von der unveränderten Citronensäure leicht zu trennen, da ihre Alkalisalze in Alkohol, ihre Baryt- und Silberverbindungen in Wasser leichter löslich sind.

XXI. Ueber das Dioxychinon des Chrysens — Chrysezarin. (Vorläufige Notiz.)

Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen über Alizarin, die ich mit Hrn. Willgerodt angestellt habe, fanden wir, dass, wie die meisten Alizarine des Handels nicht rein sind, die Alizarinpaste No. I aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning besonders einen Bestandtheil enthält, der sich namentlich dadurch vom Alizarin unterscheidet, dass die Lösungen seiner Kaliumverbindung rein blutroth sind, ohne eine Spur von dem violetten Teint des Kaliumalizarates zu haben. Man kann diesen Körper sehr leicht von dem Alizarin dadurch trennen, dass man die Paste mit Kali neutralisirt und die getrockneten Kaliumverbindungen fractionirt mit Alkohol auskocht. Die ersten Lösungen sind blutroth, und die Löslichkeit der beiden Kalisalze in Alkohol ist so verschieden, dass auf diesem Wege eine fast quantitative Trennung gelingt. Dampft man die ersten Alkoholauszüge ein, so hinterbleibt eine neutrale Masse von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, die von der violett-braunen Farbe des Kaliumalizarats wesentlich absticht. In Wasser

ist die neue Verbindung leicht und ebenfalls mit gelbrother Farbe löslich, und aus dieser Lösung wird durch Säuren ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag von hellcitronengelber Farbe gefällt. Dieser ist in kochendem Eisessig leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in nicht sehr langen, mehr breiten, dunkelbraunen Nadeln von prachtvoll bronceartigem Metallglanz heraus; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel in Form kleiner, gelber Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, wird er von kochendem Wasser in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen, beim Erkalten wieder feine, verfilzte Nadeln bildend. Er schmilzt erst über 300° C., etwa bei $305\text{--}310^{\circ}$ C., und sublimirt zu breiten, meist federförmig gruppirten Nadeln von orangegelber Farbe und prachtvollem Glanz. — Die bis jetzt ausgeführten Analysen, sowohl mit der aus Eisessig krystallisirten, wie mit der sublimirten Substanz, führen zu der Formel: $C_{18}H_{10}O_4$, wenn sie auch noch nicht so genau stimmen, wie es wohl wünschenswerth wäre:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$.	
	I.	II.		
C	73.5	73.4	C	74.4
H	3.86	4.17	H	3.4.

Eine mit der Kaliumverbindung ausgeführte Bestimmung ergab: 21.08 pCt. K, während die Formel: $K_2 \cdot C_{18}H_8O_4$ 21.3 pCt. K verlangt.

Im Ganzen wurden aus 1 Kilo der oben erwähnten Paste durchschnittlich 4—5 Grm. der neuen Substanz erhalten. Die Beschreibung der übrigen Salze dieses Chrysezarins, die sich in Manchem charakteristisch von den entsprechenden Alizarinverbindungen unterscheiden, verschieben wir, bis wir zugleich genauere analytische Resultate mittheilen können.

Freiburg, 6. Februar 1875.

49. E. Fischer: Ueber die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Cörolignon und Hydrocörolignon.

(Eingegangen am 10. Februar.)

Das Cörolignon löst sich bekanntlich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf; bei diesem Lösen lässt sich nach meiner Beobachtung immer eine Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid nachweisen. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so verliert sie ihre blaue Farbe, und es scheidet sich ein brauner Körper aus, der nach einigem Stehen sich krystallinisch absetzt. Den nämlichen Körper erhielt ich, wenn ich die schön rothe Lösung von Hydrocöru-