

β -Azodisulfobenzolsäure mit Zinnchlorür eine Hydrazosäure liefert, jedoch konnte eine zur Feststellung ihrer Eigenschaften genügende Menge nicht gewonnen werden.

Ueber mehrere von P. Rodatz untersuchte Brom-Azodisulfobenzolsäure werde ich demnächst berichten.

Greifswald, 8. Mai 1882.

234. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von α -Oxyglutarsäure in der Melasse.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Auftreten gewisser, der Krystallisation des Zuckers schädlicher Calciumsalze in den Kalksaccharaten, welche nach den verschiedenen Methoden der Melassenzuckerung im Grossbetriebe gewonnen werden, habe ich das Vorkommen von Arabinsäure in denselben nachgewiesen¹⁾ und mich hierzu der vortrefflichen, von Bodenbender und Pauly²⁾ zuerst angegebenen Methode bedient, deren Grundzüge hier nur kurz wiederholt seien.

Den trockenen, gut zerriebenen Zuckerkalk rührt man mit sechs Theilen siedenden Wassers an und neutralisirt ihn, unter fortwährendem Schütteln, durch Einleiten von Kohlensäure; hierauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, abfiltrirt, durch Zusatz von etwas Knochenkohle entfärbt und mit Bleiessig in geringem Ueberschuss versetzt, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, giebt beim Zugiessen einer grösseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis es ganz zuckerfrei ist, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt dieselbe mit viel absolutem Alkohol und Aether, wobei eine syrupöse, sehr zähe, dickflüssige Masse ausfällt, die jedoch bei längerem Stehen fest wird und sich dann leicht auswaschen lässt; die feste Substanz besteht fast ausschliesslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende klebrige Syrup die Arabinsäure enthält.

¹⁾ Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, 1880, 342.

²⁾ Oesterreichische Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, 1877, 738.

Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, die stark sauer reagirt, hinterlässt beim Abdampfen einen gelben Syrup, der nicht krystallisirt und sich beim Erwärmen unter Bräunung zersetzt; Bodenbender und Pauly versuchten vergeblich durch Neutralisation mit Kalk, Baryt oder Kupferoxyd ein krystallisirtes Salz zu gewinnen. Durch Ausschütteln mit Aether erhielten sie nur eine geringe Menge einer gelben dickflüssigen Säure, die beim Erwärmen, unter Entwicklung von Ameisensäure, Zersetzung erlitt.

Die von mir untersuchten Saccharate verhielten sich in dieser Beziehung anders, indem Aether dem Gemenge der syrupösen Säuren mit Leichtigkeit eine beträchtliche Menge einer sauren Substanz entzogen, deren weingelbe Lösung durch Schütteln mit fein gepulverter Knochenkohle (allerdings unter bedeutendem Materialverluste) ziemlich entfärbt werden konnte, wenn vorher jede Erwärmung des Säure-Gemisches vermieden worden war. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine hellgelbe Masse zurück, die zu einem amorphen, klebrigen Firnisse eintrocknete, der in Wasser leicht löslich war; durch wiederholtes Behandeln desselben mit kleinen Mengen Aether konnte zwar der grösste Theil der klebrigen Substanz entfernt werden, doch blieb der Rückstand amorph; ebensowenig liess sich durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Kalk, und Fällen mit Alkohol, ein krystallisirter Körper darstellen. Dagegen gelang es, durch Neutralisiren der kalten wässrigen Lösung mit kohlen-saurem Zink ein Zinksalz zu gewinnen, das in kleinen, rasch erhärtenden, halbkugeligen Aggregaten ausfiel, und sich als in kaltem Wasser unlöslich erwies; dasselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; der concentrirten wässrigen Lösung wurde die freie Säure durch Aether entzogen und durch Ueberführung in das Zinksalz nochmals derselben Reinigung unterworfen. Die schliesslich erhaltene Säure schoss nun aus Aether in kleinen, weissen Krystallen an; es sei jedoch erwähnt, dass sich dieses Resultat nur erreichen lässt, wenn man zu Anfang das erste (rohe) Zinksalz sogleich nach dem Ausfällen abfiltrirt, widrigenfalls sich demselben das Zinksalz einer anderen Säure beimengt, die syrupös ist und jede spätere Krystallisation unmöglich macht.

Die Krystalle schmolzen bei 72° , und besaßen die Zusammensetzung $C_5H_8O_5$: berechnet $C_{40} \cdot 54$, $H_5 \cdot 40$, $O_{54} \cdot 05$, gefunden $C_{40} \cdot 49$, $H_5 \cdot 51$, $O_{54} \cdot 00$; es sind acht isomere Säuren dieser Formel bekannt, doch treffen die Eigenschaften der Vorliegenden nur auf α -Oxyglutarsäure zu, deren Schmelzpunkt von Ritthausen¹⁾ bei 73° gefunden wurde und deren Löslichkeit in Aether auch Markownikoff²⁾ fest-

¹⁾ Journal für praktische Chemie 103, 239.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 348.

gestellt hat. Zur weiteren Sicherstellung wurde noch das Zinksalz analysirt, das in reinem Zustande weisse, in kaltem Wasser unlösliche Warzen bildet, drei Moleküle Krystallwasser enthält und der Formel $C_5H_6ZnO_5 + 3H_2O$ entspricht; ferner wurde ein Theil der Säure mit Jodwasserstoff bei 120° behandelt und hierbei, der Angabe von Dittmar ¹⁾ gemäss, Glutarsäure (normale Brenzweinsäure) $C_5H_8O_4$ erhalten, welche, trotz ihrer kleinen Menge an ihrem Schmelzpunkte (96°) und dem sehr charakteristischen Zinksalze, mit Sicherheit als solche erkannt werden konnte.

Die Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, steht bekanntlich in nächster Beziehung zur Glutaminsäure (Amidoglutarsäure) $C_5H_7(NH_2)O_4$, aus welcher sie durch Behandlung mit salpetriger Säure direkt gewonnen werden kann; bei der Frage nach dem Herkommen der Oxyglutarsäure könnte man daher, da dieselbe in Begleitung beträchtlicher Mengen Glutaminsäure gefunden wurde, auch an die sogenannte salpetrige Gährung der Melassen denken, bei deren Eintritt die Bedingungen zur Entstehung der genannten Säure gegeben wären. Es ist mir jedoch nicht gelungen, in Erfahrung zu bringen, ob eine solche Gährung der fraglichen Melasse wirklich stattgefunden hat und muss daher eine Entscheidung über den erwähnten Punkt vorläufig dahingestellt bleiben. Das Auftreten von Oxyglutarsäure im Zuckerkalke der mit Alkohol arbeitenden Melassen-Entzuckerungs-Verfahren ist leicht erklärlich, da das oxyglutarsaure Calcium in Alkohol unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich ist.

235. A. R. Leeds: Diphenylaminacrolein.

(Eingegangen am 6. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurden 25 g Diphenylamin in alkoholischer Lösung mit Acrolein im Ueberschuss behandelt und darauf die lose verkorkte Flasche einige Stunden schwach erwärmt, bis der Geruch des Acroleins fast völlig verschwunden war. Ein schwerer rother Niederschlag hatte sich gebildet, welcher beim Behandeln mit siedendem Alkohol eine tiefrothe Lösung gab, während der ungelöste Theil eine zusammenhängende, klebrige, schwer zu bearbeitende Masse vorstellte. Durch fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser am Rückflusskühler verlor diese Masse nach und nach ihre klebrige Natur. Aus diesem Grunde wurde sie wechselweise mit siedendem Wasser und Alkohol behandelt, bis sie pulverig und in einen Mörser überführbar wurde.

¹⁾ Journal für praktische Chemie II. 5, 333.